Etude de la dynamique collisionnelle des molécules N2H+ et H2O: implication sur la caractérisation des régions de formation d'étoiles.

Fabien Daniel

l'Observatoire de Paris — LERMA
Laboratoire d'Étude du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique

Thèse

présentée pour obtenir le titre de :

Docteur de l'Université Paris VI - Pierre et Marie Curie

par

Fabien DANIEL

le 23 Février 2007

Etude de la dynamique collisionnelle des molécules N_2H^+ et H_2O : implication sur la caractérisation des régions de formation d'étoiles

composition du jury

Pr. Patrick Boissé	*Président du jury*
Pr. Jean-Michel Launay	*Rapporteur*
Dr. Mario Tafalla	*Rapporteur*
Dr. Juan Ramon Pardo	*Examinateur*
Dr. Angeles Díaz	*Examinateur*
Dr. Jean-Michel Hartmann	*Examinateur*
Dr. Robert Moszyński	*Examinateur*
Dr. Marie-Lise Dubernet	*Directeur*

Table des matières

Résumé

La compréhension des processus amenant à la formation d'étoiles depuis la phase dense du milieu interstellaire est possible via l'observation des molécules. Celles–ci nous permettent de contraindre, par l'intermédiaire d'une modélisation de leur émission, les conditions physiques, dynamiques et chimiques présentes dans les nuages au cours des différents stades de l'effondrement. Les milieux sondés lors de ce type d'étude correspondent, pour la plupart des molécules, à des conditions pour lesquelles le peuplement des niveaux d'énergie s'effectue hors équilibre thermodynamique. L'analyse du rayonnement nécessite alors des données de physique microscopique dont la précision influence fortement la description des régions modélisées. C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail effectué durant cette thèse : celui–ci a porté, d'une part, sur la détermination de constantes de vitesses de collision pour les molécules N_2H^+ et H_2O et d'autre part, sur l'interprétation de spectres observés pour ces molécules dans des régions de formation d'étoiles. La première de ces molécules, N_2H^+, constitue un excellent traceur des régions denses des nuages froids et la seconde, H_2O, est la troisième espèce moléculaire la plus abondante dans les régions de formation d'étoiles massives ou de faibles masses et constituera le principal objectif du satellite *Herschel*.

Pour la molécule N_2H^+, des constantes de vitesse de collision concernant la structure hyperfine ont été obtenues pour les niveaux hyperfins associés aux 7 premiers niveaux rotationnels et pour la gamme de température $T = 5 - 50$ K. Pour cela, la dynamique collisionnelle a été etudiée avec une approche quantique indépendante du temps où la structure hyperfine est introduite via une méthode de recouplage. Ces données ont ensuite été utilisées afin d'interpréter l'émission observée dans un échantillon de nuages pré-protostellaires. En particulier, différentes approches ont été envisagées afin de traiter la résolution des équations d'équilibre statistique ce qui a permis de dégager les influences respectives qu'ont les taux de collision, le couplage radiatif et la structure en densité et température de la source sur les rapports d'intensité des transitions hyperfines associées à la transition $j = 1 - 0$.

Concernant H_2O, l'objectif de ce travail est d'une part, de réactualiser les constantes de vitesse de collision du système H_2O-H_2, en se basant sur une surface d'énergie potentielle (SEP) récemment calculée et dont la précision est supérieure à celle qui a précédemment été utilisée. Ceci a tout d'abord permis une comparaison visant à établir la sensibilité des constantes de vitesse de collision à différents paramètres de la SEP. Ensuite, nous nous sommes intéressés à la détermination des paramètres d'élargissement de raies par collisions, en se basant sur l'approximation d'impact. L'intérêt de cette dernière étude est double : d'une part, ces données sont nécessaires à l'étude des atmosphères planétaires et d'autre part, par l'intermédiaire d'une confrontation entre résultats théoriques et données expérimentales, celle–ci nous donne une estimation de la qualité de la SEP et des données qui en sont issues. Finalement, en parallèle à ce travail, il a été effectué une analyse de l'émission de H_2O observée dans la nébuleuse de Kleimann-Low dans Orion. A partir de données obtenues avec le satellite *ISO*, il a alors été possible de contraindre les conditions physiques de la source ainsi que la répartition spatiale de l'abondance de l'eau.

Remerciements

La chance m'a été accordée, durant ces dernières années, d'accomplir un travail de recherche des plus épanouissants. La reussite de ce travail est en grande partie due à mes directeurs de thèse que je remercie sincèrement. Marie–Lise et Pepe, je vous remercie de la confiance que vous m'avez tous deux accordée. Plus particulièrement, je voudrais remercier Marie–Lise Dubernet pour l'esprit critique avec lequel elle a jugé mon travail et pour le temps qu'elle m'a consacré. Aussi, je lui suis reconnaissant pour les nombreuses pistes de recherche qu'elle a su ouvrir pour moi. Ensuite, je remercie José Cernicharo (pepe) pour avoir su efficacement aiguiller mes recherches et pour la passion qu'il m'a communiquée de la chimie du milieu interstellaire. Son investissement dans un grand nombre de domaines de l'astrophysique est de plus une inspiration permanente, notamment lorsqu'il s'agit de mettre en perspectives nos recherches, très specialisées. Celles–ci ne prennent en effet tout leur sens que lorsqu'elles sont envisagées dans leur ensemble.

Un grand merci aussi à toutes les personnes qui ont accepté de juger ce travail et d'être présents lors de la soutenance de thèse : Patrick Boissé, Juan–Ramon Pardo, Angeles Díaz, Jean–Michel Hartmann et tout particulièrement Jean–Michel Launay et Mario Tafalla pour voir acceptés d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je tiens également à remercier tous les membres du LERMA et du DAMIR qui ont contribué à ce que mon passage parmi eux se déroule dans les meilleures conditions : Christian Balança, Véronique Bommier, Nicole Feautrier, Christiane Jouan, Dominique Lopez, Sylvie Sahal–Bréchot, Annie Spielfiedel, Lydia Tchang–Brillet, Alicia Fernandez, Francisco Najarro, Jesus Martin–Pintado ... Ensuite, je veux aussi remercier les étudiants dont j'ai croisé la route : Fabrice, François, Léandre, Julien, Mourad, Pierre, Stéphane, Zakaria, Belen, Helena, Izaskun, Javier, Maca, Marce, Miguel, Pablo, Tanio ... Enfin, j'adresse une pensée à Nesibe pour le temps que nous avons partagé.

Finalement, je ne saurais exprimer toute la gratitude que je ressens envers ma famille, pour leur présence et le soutien inconditionnel apporté tout au long de mes études. Je les remercie infiniment.

Introduction

Un regard vers le ciel suffit pour que l'on prenne conscience qu'en dehors de la Terre, l'espace n'est pas vide : les étoiles, la nuit, et le soleil le jour, en sont les témoins. Notre connaissance de la phase plus diffuse dans laquelle baignent les étoiles a quant à elle nécessité de plus grands efforts : elle a du attendre l'avènement de la spectroscopie et le début du XXème siècle. L'identification de structures gazeuses denses a alors permis de mieux comprendre le cycle de la matière dans l'univers. On sait aujourd'hui que les étoiles se forment à partir du milieu interstellaire, celui–ci se contractant sous l'effet de sa propre gravité. Cette contraction s'accompagne d'une augmentation de la température du gaz et lorsque celle–ci atteint quelques millions de Kelvins, les toutes premières réactions thermonucléaires convertissant l'hydrogène en hélium se produisent : une étoile est née. Au cours de son existence, celle–ci n'a de cesse de convertir les atomes en atomes de plus en plus lourds et, finalement, au terme de sa vie, elle rejette cette matière enrichie dans la phase diffuse. C'est ainsi que depuis le Big–Bang, l'univers voit la composition de la matière baryonique évoluer, grâce aux générations d'étoiles qui se succèdent : on estime aujourd'hui que dans notre Galaxie, environ 70% de la masse totale des baryons se trouve sous forme d'atomes d'hydrogènes et que 28% est sous forme d'hélium ; les éléments plus lourds issus de la nucléosynthèse stellaire étant majoritairement le carbone, l'azote et l'oxygène. Ajoutons que dans la Voie Lactée, la gravité montre que seule 10% de la masse est clairement identifiée sous forme de baryons, le milieu interstellaire représentant 5% de la masse contenue dans les étoiles. La nature de la masse manquante, principalement présente dans le halo galactique, est aujourd'hui sujet à débats.

La meilleure connaissance acquise au cours du siècle passé des processus amenant à la formation des étoiles a conduit à de nouvelles interrogations. Depuis quelques années, l'existence de planètes extra–solaires est avérée par les observations et aujourd'hui, on envisage que les systèmes planétaires soient la règle plutôt que l'exception. L'avenir proche nous dira si, parmi ceux–ci, se trouvent des systèmes proches du notre et, pourquoi pas, des planètes dont les caractéristiques seraient favorables à l'apparition de la vie, telle que nous la connaissons. La détection de telles planètes constitue l'objectif de la future mission spatiale *Terrestrial Planet Finder*. Ceci devrait nous en apprendre plus sur nous–mêmes : il a suffit de peu de temps pour que la première cellule vivante apparaisse sur la Terre et cette facilité qu'a eu la vie à émerger reste aujourd'hui inexpliquée. Néanmoins, nous savons aujourd'hui que les conditions dans le nuage primordial jouent un rôle important dans l'évolution ultérieure amenant à la formation d'un système planétaire. Or, les observations faites d'un grand nombre de nuages denses montrent que dans les derniers stades avant l'apparition d'une étoile, le gaz est principalement constitué de molécules dont certaines sont très complexes. Le degré de complexité atteint ? Les molécules détectées jusqu'à présent sont au nombre de 147 (hors espèces deutérées, cf. Table 1 et Table 2) et leur nombre va croissant d'années en années. Parmi celles-ci, on trouve la glycine, dont la détection nécessite néanmoins d'être confirmée. On pourrait ainsi déjà trouver dans la nébuleuse primordiale des acides aminés, molécules structurelles des protéines. La présence de molécules complexes dans le nuage primordial et, pourquoi pas, des briques élémentaires du vivant, pourrait en partie expliquer la rapidité avec laquelle la vie est apparue sur la Terre.

L'approfondissement des connaissances que nous avons des nuages sombres repose sur des expertises variées. Tout d'abord, elle est largement tributaire des progrès faits dans les moyens d'observations. A court terme, la mission spatiale *Herschel* et le télescope géant *Alma* vont contribuer à affiner la vue que nous avons de ces régions, par le biais d'observations allant de l'infrarouge aux ondes millimétriques dont les résolutions spectrales et angulaires sont sans précédent à ces longueurs d'onde. Ensuite, l'interprétation des observations mobilise une communauté d'astrophysiciens dans des domaines divers : les études portent, entre autres, sur la modélisation de l'émis-

sion des molécules dans les milieux dilués, sur la chimie de ces milieux ou sur la dynamique de l'effondrement gravitationnel des nuages. Enfin, ces travaux nécessitent un apport considérable de données de physique microscopique, sollicitant ainsi spectroscopistes, chimistes–théoriciens, expérimentateurs ... La coordination de l'ensemble de ces expertises est gérée, sur le plan national, par le programme *Physique et Chimie du Milieu Interstellaire* et, sur le plan européen par le réseau *Molecular Universe*.

Durant cette thèse, nous nous sommes intéressés à deux molécules présentes dans le milieu interstellaire, N_2H^+ et H_2O. Le diazenylium, N_2H^+, est une molécule utile à l'étude des nuages froids. En particulier, son abondance reste élevée en phase gazeuse à des densités où d'autres molécules servant habituellement de traceurs sont piégées à la surface des grains de poussière. Les observations de N_2H^+ permettent donc d'estimer les caractéristiques physiques des régions les plus denses, comme la densité de H_2 ou la température du gaz. De plus, sa chimie de formation est liée à N_2, molécule qui n'est pas directement détectable dans les milieux froids et que les modèles de chimie prédisent être le principal réservoir d'azote. Enfin, une voie de destruction pour N_2H^+ est la recombinaison électronique et cette molécule apporte donc des informations sur le degré d'ionisation du milieu.

La molécule d'eau est présente dans un grand nombre de milieux astrophysiques : comètes, régions de formation d'étoiles, enveloppes circumstellaires ... et constitue le principal objectif de la mission *Herschel*. Dans les régions de formation d'étoiles massives, H_2O compterait parmi les espèces moléculaires les plus abondantes, après H_2 et CO. Cette grande abondance lui font jouer un rôle important dans l'équilibre thermique des nuages : elle participe de manière efficace au refroidissement du gaz, en émettant des photons dans des longueurs d'onde où les nuages sont transparents. Ceci s'accompagne d'une diminution de l'énergie thermique et influe sur la dynamique de l'effondrement du nuage.

Au cours de cette thèse, les thèmes de recherche abordés ont été l'étude de la dynamique collisionnelle de N_2H^+ et de H_2O et l'analyse de l'émission observée de ces molécules dans des régions de formation d'étoiles. Les deux premières parties de ce manuscrit sont consacrées aux concepts théoriques utiles à la compréhension des chapitres suivants. Tout d'abord, la partie I présente le formalisme quantique dans lequel on se place pour résoudre l'équation de Schrödinger et dont les solutions donnent notamment accès aux constantes de vitesse de collision. La partie II décrit la théorie générale du transfert de rayonnement ainsi que les méthodes de résolutions utilisées dans le cas de transitions moléculaires et lorsque le peuplement s'effectue hors équilibre thermodynamique. Les parties III et IV présentent ensuite le travail spécifiquement effectué durant cette thèse sur N_2H^+ et sur H_2O ; ces deux parties s'appuient sur les concepts présentés aux deux premières parties.

La partie III s'attache à la molécule N_2H^+ : tout d'abord, le chapitre 5 décrit la structure en énergie de cette molécule dont la connaissance est nécessaire à la fois pour le travail de dynamique collisionnelle et pour l'interprétation des observations. Le chapitre 6 décrit le formalisme de la dynamique collisionnelle pour le système N_2H^+–He. Chronologiquement, ce travail a été le premier effectué durant cette thèse et les taux de collisions qui ont été obtenus ont ensuite pu être utilisés afin de modéliser l'émission observée dans plusieurs nuages froids. Cette seconde étude est présentée au chapitre 7.

La partie IV décrit le travail effectué sur H_2O. Comme dans la partie précédente, le déroulement s'inscrit dans une approche thématique. On notera cependant que durant la thèse, les travaux concernant la dynamique collisionnelle et la modélisation astrophysique ont été effectués simultanément. En particulier, ceci explique pourquoi lors de la modélisation astrophysique, il n'a été fait usage que des taux de collision calculés pour le système H_2O–He. De plus, un certain nombre des résultats présentés constituent la première étape d'un travail qui est toujours en cours. Tout d'abord le chapitre 8 décrit la structure énergétique de H_2O et le chapitre 9 présente la dynamique colli-

sionnelle du système H_2O–H_2 ainsi que la détermination des paramètres d'élargissement de raie par collision utiles à l'étude des atmosphères planétaires ou des comètes. Enfin, le chapitre 10 présente la modélisation de l'émission de H_2O en provenance du nuage d'Orion.

H_2	H_3^+

(a) Composés hydrogénés

CH	CH^+	C_2	CH_2	C_2H	C_3	CH_3	C_2H_2
l–C_3H	c–C_3H	CH_4	C_4	c–C_3H_2	l–C_3H_2	C_4H	C_5
C_2H_4	C_5H	l–H_2C_4	HC_4H	CH_3C_2H	C_6H	C_6H_2	HC_6H
C_7H	CH_3C_4H	C_8H	C_6H_6				

(b) Chaines et cycles carbonés

OH	CO	CO^+	H_2O	HCO	HCO^+
HOC^+	C_2O	CO_2	H_3O^+	$HOCO^+$	H_2CO
C_3O	HCOOH	CH_2CO	H_2COH^+	CH_3OH	CH_2CHO
HC_2CHO	C_5O	CH_3CHO	c–C_2H_4O	c–CH_2C_3O	CH_2CHOH
CH_2OHCHO	CH_3COOH	CH_3OCHO	CH_2CHCHO	$(CH_3)_2O$	CH_3CH_2OH
CH_3CH_2CHO	$(CH_3)_2CO$	$HO(CH_2)_2OH$	CH_3C_6H	$C_2H_5OCH_3$	$CO(CH_2OH)_2$

(c) Molécules constituées de C, O et H

NH	CN	NH_2	HCN	HNC	N_2H^+	NH_3	$HCNH^+$
H_2CN	HC_2N	C_3N	CH_2CN	CH_2NH	HC_3N	HC_2NC	NH_2CN
C_3NH	CH_3CN	CH_2CNH	CH_3NC	HC_3NH^+	HC_4N	C_5N	CH_3NH_2
C_2H_3CN	HC_5N	CH_3C_3N	CH_2C_2HCN	C_2H_5CN	HC_7N	CH_3C_5N	HC_9N
$HC_{11}N$							

(d) Molécules constituées de C, N et H

Table 1 – *Molécules détectées dans le milieu interstellaire.*

N_2	NO	HNO	N_2O	HNCO	NH_2CHO	CH_3CONH_2	NH_2CH_2COOH

(a) Molécules constituées de C, N, O et H

SH	CS	SO	**SO^+**	NS	SiH	SiC	SiN
SiO	SiS	HCl	NaCl	AlCl	KCl	HF	AlF
CP	PN	**CF^+**	LiH	H_2S	C_2S	SO_2	OCS
HCS^+	c-SiC_2	SiCN	SiNC	NaCN	MgCN	MgNC	H_2CS
HNCS	C_3S	c-SiC_3	SiH_4	SiC_4	CH_3SH	C_5S	FeO
AlNC							

(b) Molécules constituées de S, Si, ...

HD	**H_2D^+**	**D_2H^+**	HDO	CCD	DCN	DNC	**DCO^+**
N_2D^+	HDS	D_2S	NH_2D	ND_2H	ND_3	HDCO	D_2CO
HDCS	CH_2DOH	CD_2HOH	CD_3OH	CH_3OD	DC_3N	DC_5N	C_4D
CH_2DCCH	CH_2DCN	c-C_3HD					

(c) Molécules deutérées

Table 2 – *Molécules détectées (12/2006) dans le milieu interstellaire et/ou les enveloppes circumstellaires. Les molécules sont repérées suivant plusieurs critères :*
- *détectées uniquement par des transitions électroniques : en italique*
- *des ions moléculaires :* **en gras**
- *détectées dans les nébuleuses proto–stellaires :* en noir
- *détectées uniquement dans les enveloppes circumstellaires :* en rouge
- *détectees à la fois dans le milieu interstellaire et les enveloppes circumstellaires :* en vert
- *la détection nécessite d'être confirmée :* en bleu
- *détectées en dehors de la galaxie :* soulignées

Cette table est adaptée de celle donnée sur le site internet du programme national de *Physique et Chimie du Milieu Interstellaire* (PCMI, `http://www.obs.u-bordeaux1.fr/pcmi/molecules/table-mol.html`) et mise à jour grâce au site : `http://www.molres.org/astrochymist/astrochymist\_ism.html`

Première partie

Collisions

Chapitre 1

Théorie des collisions

Les collisions entre espèces moléculaires ou atomiques sont décrites par l'équation de Schrödinger. Généralement, la résolution de cette équation s'effectue en deux étapes : dans un premier temps, on considère les interactions d'origine électrostatique liées, d'une part aux orbitales moléculaires ou atomiques et, d'autre part, aux charges des noyaux. Ceci s'effectue indépendamment de la dynamique du système en interaction et on considère que les positions des noyaux sont fixes dans l'espace : il s'agit alors d'une approximation car on néglige l'influence du mouvement des noyaux sur la détermination des orbitales moléculaires. Ceci donne alors accès à un potentiel effectif à partir duquel, il est ensuite possible de résoudre la dynamique collisionnelle.

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'exposer la manière dont les équations de la dynamique collisionnelle sont établies ainsi que les conditions requises à leur résolution. Dans un second temps, différentes approximations qu'il est possible d'effectuer afin de résoudre le problème sont présentées.

1.1 Approximation de Born–Oppenheimer

Afin de traiter la dynamique collisionnelle, on établit dans un premier temps l'Hamiltonien du système quantique. Dans le cas de collisions à basse énergie, il est possible de simplifier la résolution du problème en se plaçant dans l'approximation de Born–Oppenheimer. Celle–ci revient à supposer que le mouvement des électrons s'adapte de manière adiabatique et instantanée à un changement de la position des noyaux. Cette approximation est valide si l'énergie associée aux noyaux est suffisamment faible pour que les couplages entre les orbitales moléculaires et les fonctions d'onde nucléaires soient négligeables.

Un grand nombre d'ouvrages traitent de l'établissement des équations de la dynamique collisionnelle dans le cadre de cette approximation et, on se référera par exemple aux ouvrages [11; 13] qui ont inspiré le contenu de cette section.

L'Hamiltonien d'un système constitué de N noyaux et n électrons s'exprime :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{int} \tag{1.1}$$

où $\hat{V}_{int}$ contient l'ensemble des interactions d'origine coulombienne. Les opérateurs énergie cinétique, $\hat{T}_N$ et $\hat{T}_e$, sont définis dans le référentiel du laboratoire à partir des opérateurs quantité de mouvement $p_x = -i\hbar\nabla_x$:

$$\hat{T}_N = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} = -\sum_{\alpha=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2 \tag{1.2}$$

$$\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^{n} \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 \tag{1.3}$$

$$\hat{V}_{int} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left[\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\alpha'>\alpha}^{N} \frac{Z_\alpha Z_{\alpha'}}{\left|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_{\alpha'}\right|} - \sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{i=1}^{n} \frac{Z_\alpha}{\left|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i\right|} + \sum_{i=1}^{n}\sum_{i'>i}^{n} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|}\right] \tag{1.4}$$

où les indices α et i réfèrent aux coordonnées $\vec{R}_\alpha$ des noyaux et $\vec{r}_i$ des électrons et où M_α et m_e sont respectivement les masses des noyaux et des électrons. Le numéro atomique du noyau α est Z_α. Dans la suite, les vecteurs $\vec{r}$ et $\vec{R}$ seront utilisés pour représenter l'ensemble des coordonnées des électrons et des noyaux. Dans le cas où les positions des noyaux sont fixes, l'Hamiltonien du système obéit à l'équation :

$$\left(\hat{T}_e + \hat{V}_{int}\right) \Psi_k(\vec{r}, \vec{R}) = \epsilon_k(\vec{R})\, \Psi_k(\vec{r}, \vec{R}) \tag{1.5}$$

où $\epsilon_k(R)$ et $\Psi_k(\vec{r}, \vec{R})$ sont respectivement les fonctions propres et vecteurs propres *adiabatiques* des électrons. Ces fonctions d'onde forment une base complète orthonormée sur laquelle on développe les fonctions d'onde de l'Hamiltonien total (representation *adiabatique*) :

$$\Theta(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \Phi_k(\vec{R})\, \Psi_k(\vec{r}, \vec{R}) \tag{1.6}$$

L'équation de Schrödinger s'écrit donc :

$$E\,\Theta(\vec{r}, \vec{R}) \quad = \quad \hat{\mathcal{H}}\Theta(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \left(-\sum_\alpha^N \frac{\hbar^2}{2\,M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \epsilon_k(\vec{R}) \right) \Phi_k(\vec{R})\, \Psi_k(\vec{r}, \vec{R}) \tag{1.7}$$

où E est l'énergie totale du système. Les fonctions d'onde électroniques $\Psi_k(\vec{r}, \vec{R})$ dépendent de la position des noyaux, ce qui se traduit par une action non nulle du Laplacien nucléaire ∇_α^2 sur celles–ci. Cette action caractérise la réponse des états électroniques à une variation de la position relative des noyaux. En développant l'action du Laplacien dans 1.7, on a[1] :

$$\begin{aligned} E\,\Theta(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \Bigg[& \epsilon_k(\vec{R})\Phi_k(\vec{R})\Psi_k(\vec{r}, \vec{R}) - \sum_\alpha^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Big(\Phi_k(R)\nabla_\alpha^2 \Psi_k(\vec{r}, \vec{R}) \\ & + \Psi_k(\vec{r}, \vec{R})\nabla_\alpha^2 \Phi_k(\vec{R}) + 2\big(\nabla_\alpha \Psi_k(\vec{r}, \vec{R})\big)\big(\nabla_\alpha \Phi_k(\vec{R})\big) \Big) \Bigg] \end{aligned} \tag{1.9}$$

En multipliant à gauche par ${\Psi_j}^*(\vec{r}, \vec{R})$ et en intégrant sur les coordonnées électroniques, on obtient, en faisant usage des relations d'orthonormalisation des fonctions d'onde électroniques[2] :

$$\begin{aligned} E\Phi_j(\vec{R}) = \epsilon_j(\vec{R})\Phi_j(\vec{R}) \quad - \quad & \sum_\alpha^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Big[\nabla_\alpha^2 \Phi_j(\vec{R}) + \sum_k \Big(\Phi_k(\vec{R}) \langle \Psi_j(\vec{r}, \vec{R}) | \nabla_\alpha^2 | \Psi_k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle \\ + \quad & \langle \Psi_j(\vec{r}, \vec{R}) | \nabla_\alpha | \Psi_k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle \nabla_\alpha \Phi_k(\vec{R}) \Big) \Big] \end{aligned} \tag{1.11}$$

On constate que l'Hamiltonien n'est pas diagonal dans cette représentation. Cependant, les termes hors–diagonaux (dits *termes adiabatiques*) caractérisant un transfert d'énergie entre noyaux et électrons sont souvent très faibles par comparaison aux autres termes de l'expression. En négligeant

[1] Soit deux fonctions A et B d'une variable r et ∇_r^2 le Laplacien agissant sur cette variable. On a :

$$\nabla^2(A\,B) = A\nabla^2 B + B\nabla^2 A + 2\,(\nabla A)\,(\nabla B) \tag{1.8}$$

[2] L'expression du produit scalaire dans la représentation de Hilbert, de deux fonctions de la variable $\vec{r}$ est :

$$\langle \Psi | \Theta \rangle = \int_r \Psi^*\,(\vec{r})\,\Theta\,(\vec{r})\,\mathrm{d}^3\vec{r} \tag{1.10}$$

ces termes (représentation *adiabatique*), on obtient que les fonctions d'onde $\Phi_j(\vec{R})$ décrivant le mouvement des noyaux sont solutions de :

$$E\,\Phi_j(\vec{R}) = \left(T_N + \epsilon_j(\vec{R})\right)\Phi_j(\vec{R}) \tag{1.12}$$

Cette expression correspond à l'approximation de Born–Oppenheimer. Notons que les termes non–adiabatiques présents dans l'équation 1.11 traduisent la possibilité qu'il y ait une transition entre deux états électroniques du fait d'une variation de l'énergie des noyaux. La validité de l'approximation consistant à négliger ces termes repose donc sur le fait que l'énergie des noyaux est faible devant la différence d'énergie entre deux états électroniques. Finalement, l'approximation de Born–Oppenheimer revient à considérer un unique état électronique pour lequel le mouvement des électrons s'adapte instantanément à une variation de la position relative des noyaux. Dans cette approximation, on ne retient donc qu'un seul terme dans l'expression 1.6 des fonctions d'onde :

$$\Theta(\vec{r},\vec{R}) = \Phi_j(\vec{R})\,\Psi_j(\vec{r},\vec{R}) \tag{1.13}$$

1.2 Equations dans le référentiel *Space–Fixed* (SF)

Dans la section précédente, il a été discuté de l'établissement de l'équation décrivant le mouvement des noyaux d'un système en interaction (éq. 1.12) dans le référentiel du laboratoire et, l'expression dérivée inclut notamment le mouvement du centre de masse du système. Or, celui–ci dépend des propriétés thermodynamiques du gaz et est indépendant de la nature de l'interaction entre les molécules. Ceci se reflète par le fait que le potentiel d'interaction s'exprime de manière simple dans un référentiel lié aux molécules. Donc, il n'est pas nécessaire de prendre en compte le mouvement du centre de masse pour traiter la dynamique collisionnelle et, dans cette section, il est montré comment on transforme l'équation 1.12 dans un référentiel lié au centre de masse du système en interaction, dit référentiel *Space–Fixed* (SF). A partir de l'expression de l'Hamiltonien collisionnel obtenue dans ce référentiel, on dérive ensuite l'équation différentielle décrivant le mouvement radial du système en collision, la composante angulaire étant décrite analytiquement. Le système d'équations différentielles alors obtenu est appelé, en dehors de toute approximation, système *Close–Coupling* (CC). Enfin, les conditions aux limites permettant de résoudre ce système sont posées.

1.2.1 Changement de référentiel

Une manière commode d'effectuer le changement de repère est d'introduire le Lagrangien, $\hat{\mathcal{L}} = \hat{T}_N - \hat{V}_{int}$, et de définir les opérateurs quantité de mouvement en fonction des dérivées temporelles des positions des noyaux :

$$\hat{\mathcal{L}} = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} - \hat{V}_{int} = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{1}{2} M_\alpha \dot{\vec{R}}_\alpha^2 - \hat{V}_{int} \tag{1.14}$$

Dans le cas d'une collision entre une molécule diatomique AB et un atome C, on définit les coordonnées de Jacobi suivant :

$$\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B \tag{1.15}$$

$$\vec{r} = \vec{R}_C - \frac{M_A\,\vec{R}_A + M_B\,\vec{R}_B}{M_A + M_B} \tag{1.16}$$

$$\vec{R}_G = \frac{M_A\,\vec{R}_A + M_B\,\vec{R}_B + M_C\,\vec{R}_C}{M_A + M_B + M_C} \tag{1.17}$$

En inversant ce système et en différenciant par rapport au temps, on obtient :

$$\begin{aligned}
\dot{\vec{R}}_A &= \dot{\vec{R}}_G - \frac{M_C}{M}\dot{\vec{r}} - \frac{m}{M_A}\dot{\vec{R}} \\
\dot{\vec{R}}_B &= \dot{\vec{R}}_G - \frac{M_C}{M}\dot{\vec{r}} + \frac{m}{M_B}\dot{\vec{R}} \\
\dot{\vec{R}}_C &= \dot{\vec{R}}_G + \frac{M_A + M_B}{M}\dot{\vec{r}}
\end{aligned} \tag{1.18}$$

où $m = M_A M_B/(M_A + M_B)$ est la masse réduite de la molécule AB et $M = M_A + M_B + M_C$ est la masse totale du système. En injectant ces expressions dans 1.14, on obtient :

$$\hat{\mathcal{L}} = \frac{1}{2}\left(M\dot{\vec{R}}_G^2 + m\dot{\vec{R}}^2 + \mu\dot{\vec{r}}^2\right) - \hat{V}_{int} \tag{1.19}$$

où $\mu = M_C(M_A + M_B)/M$ est la masse réduite du système collisionnel. Ceci permet de calculer les quantités de mouvement dans le nouveau système de coordonnées. On rappelle pour cela que le moment conjugué p_i de la coordonnée q_i, aussi appelé *impulsion généralisée* , est défini par :

$$p_i = \frac{\partial \hat{\mathcal{L}}}{\partial \dot{q}_i} \tag{1.20}$$

et que pour un système de particules où toutes les forces dérivent d'un potentiel, l'impulsion généralisée s'identifie simplement à la quantité de mouvement. L'Hamiltonien du système s'écrit finalement :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{L}} + 2\hat{V}_{int} = \frac{P_G^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} + \frac{P^2}{2m} + \hat{V}_{int} \tag{1.21}$$

Dans la suite, on ne considère plus le terme $P_G^2/2M$ correspondant au mouvement du centre de masse. Pour cela, l'origine du référentiel SF est positionnée au centre de masse du système, ce qui correspond à la translation $\vec{R'}_\alpha = \vec{R}_\alpha - \vec{R}_G$ du référentiel du laboratoire. En effectuant ce changement de variable au niveau de l'expression 1.18, on obtient que l'opérateur $P_G^2/(2M)$ disparaît dans l'équivalent de l'équation 1.21.

Finalement, l'équation de Schrödinger indépendante du temps décrivant la dynamique collisionnelle dans le référentiel SF s'obtient en remplaçant les opérateurs quantités de mouvement par leurs expressions en fonction des Laplaciens ∇_R^2 et ∇_r^2 :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_R^2 + \hat{V}_{int} \tag{1.22}$$

En coordonnées sphériques, le Laplacien ∇^2 s'exprime :

$$\nabla_r^2 = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r - \frac{1}{\hbar^2}\frac{\hat{L}^2}{r^2} \tag{1.23}$$

où par commodité, la constante $\hbar$ a été introduite dans la définition du moment angulaire $\hat{L}$:

$$\hat{L}^2 = \hbar^2\left(-\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) - \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) \tag{1.24}$$

Dans le cas présent, les coordonnées de Jacobi définissent un système à 6 degrés de liberté, avec, d'une part, le vecteur $\vec{R} \equiv (R, \theta_R, \phi_R)$ décrivant l'orientation de la molécule dans l'espace, et d'autre part $\vec{r} \equiv (r, \theta, \phi)$, indiquant la position de l'atome par rapport au centre de masse de la molécule (cf. Figure 1.1). L'opérateur moment angulaire apparaissant dans la définition du Laplacien associé à la molécule, noté $\hat{\jmath}$, décrit la rotation de la diatomique dans l'espace et est appelé *moment de rotation*.

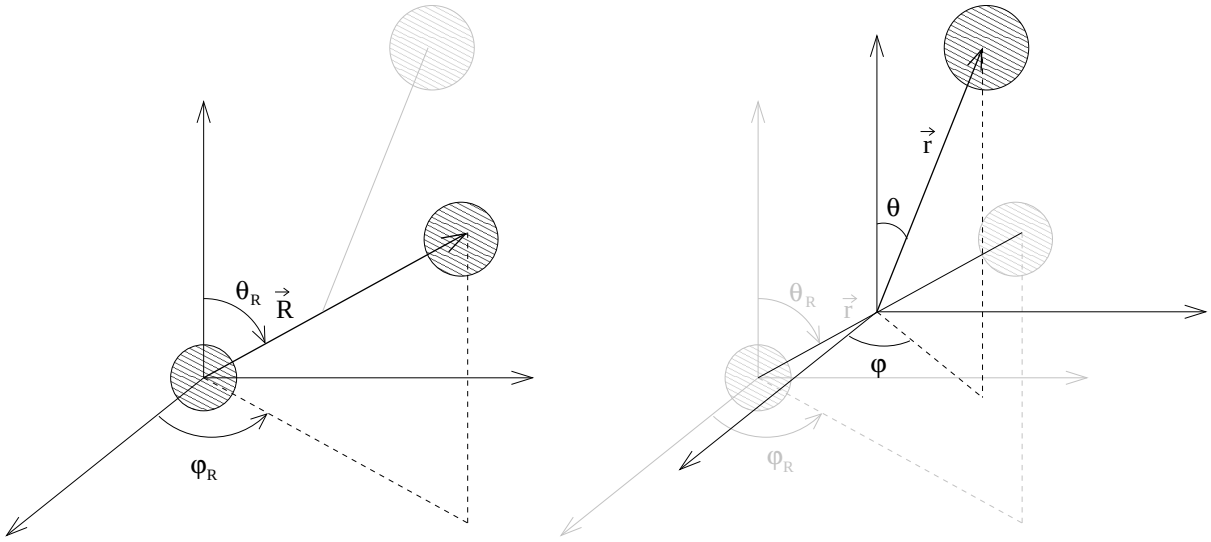


Figure 1.1 – *Coordonnées polaires du repère Space–Fixed pour la collision d'une molécule diatomique avec un atome. Sur cette figure et afin de simplifier la représentation des coordonnées, les axes sont successivement positionnés au niveau du noyau A puis au niveau du centre de masse de la diatomique AB. La position réelle de l'origine du référentiel SF est le centre de masse du système collisionnel.*

Le second moment angulaire, noté $\hat{l}$, décrit la rotation de l'atome par rapport au centre de masse de la diatomique et est appelé *moment orbital*. Finalement, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2mR}\frac{\partial^2}{\partial R^2}R + \frac{\hat{\jmath}^2}{2mR^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\hat{l}^2}{2\mu r^2} + \hat{V}_{int} \tag{1.25}$$

Notons que dans le cas où la diatomique peut être considérée comme rigide, on a alors que la distance intra–moléculaire R est constante. La dépendance de l'Hamiltonien par rapport à cette variable disparaît et, en introduisant le moment d'inertie $I = mR^2$, on fait alors apparaître l'Hamiltonien de la molécule $\hat{\mathcal{H}}_{int} = \hat{\jmath}^2/2I$. Ceci permet d'obtenir l'expression simplifiée :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\hat{l}^2}{2\mu r^2} + \mathcal{H}_{int} + \hat{V}_{int} \tag{1.26}$$

L'expression 1.26 est celle qui est utilisée afin de traiter les collisions entre un rotateur rigide et un atome sans structure interne. De manière plus générale, si l'on souhaite traiter un système collisionnel plus complexe, il suffit de remplacer l'Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_{int}$ par l'Hamiltonien exact de la molécule. Par exemple, on inclura de cette manière le traitement de la vibration ou la description de la rotation d'une molécule polyatomique non linéaire. De manière similaire, on traitera la dynamique collisionnelle de deux molécules en ajoutant dans l'expression 1.26 l'Hamiltonien de la seconde molécule.

1.2.2 Equation radiale : collision de deux molécules linéaires

Dans la section précédente, l'Hamiltonien décrivant la collision entre une molécule linéaire et un atome sans structure a été établi. Dorénavant, nous nous intéresserons à un système collisionnel constitué de deux molécules linéaires supposées être des rotateurs rigides. Ce choix est fait car, d'une part, les équations alors dérivées permettent de retrouver celles décrivant le cas des collisions

entre une molécule linéaire et un atome (cas de N_2H^+–He, cf. section 6.1). D'autre part, l'extension du formalisme au cas plus complexe des collisions entre une molécule polyatomique et une molécule linéaire est ensuite possible (cette extension est presentée à la section 9.1, pour le système H_2O–H_2). Le développement présenté par la suite est similaire à celui exposé par Child dans le cas diatome-atome [11].

En règle générale et ce, quelque soit le système collisionnel traité, il est possible de décrire les états internes des molécules sur une base d'harmoniques sphériques. Le comportement angulaire de la fonction d'onde totale qui est fonction propre de l'Hamiltonien collisionnel est alors connu de manière exacte. On développe donc la fonction d'onde totale sur une base constituée par les fonctions d'onde des états internes des molécules afin d'obtenir l'équation décrivant le mouvement radial relatif des deux molécules.

En notant $\hat{\jmath}_1$ et $\hat{\jmath}_2$ les moments de rotation de deux molécules, on pose, par analogie avec l'expression 1.26 :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\,r + \frac{\hat{l}^{\,2}}{2\mu r^2} + \frac{\hat{\jmath}_1^2}{2I_1} + \frac{\hat{\jmath}_2^2}{2I_2} + \hat{V}_{int}(\vec{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) \tag{1.27}$$

Dans cette expression, les opérateurs $\hat{\jmath}_1^2$, $\hat{\jmath}_2^2$ et $\hat{l}^{\,2}$ n'agissent que sur les variables angulaires et les fonctions propres de ces opérateurs sont des harmoniques sphériques [12]. On est donc amené à utiliser ces fonctions afin de construire une base sur laquelle il est ensuite possible de développer les fonctions d'onde totales. Les fonctions propres devant être communes aux opérateurs $\hat{\jmath}_1^2$, $\hat{\jmath}_2^2$, $\hat{\jmath}_{12}^2$ (avec $\hat{\jmath}_{12} = \hat{\jmath}_1 + \hat{\jmath}_2$), $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$ (avec $\hat{J} = \hat{\jmath}_{12} + \hat{l}$), on utilise les règles d'addition des moments angulaires pour construire les fonctions de base :

$$\mathcal{Y}_{\alpha l}^{JM}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) = \sum_{\substack{m_1 m_2\\ m_{12} m_l}} C^{j_{12}m_{12}}_{j_1 m_1 j_2 m_2} C^{JM}_{j_{12}m_{12}lm_l} Y_{j_1m_1}(\hat{\rho}_1) Y_{j_2m_2}(\hat{\rho}_2) Y_{lm_l}(\hat{r}) \tag{1.28}$$

où l'index α est utilisé afin de désigner l'ensemble des nombres quantiques j_1, j_2 et j_{12}. Les fonctions $\mathcal{Y}_{\alpha\,l}^{JM}$ constituent une base orthonormée vérifiant donc :

$$\iiint \mathcal{Y}_{\alpha l}^{JM\,*}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\,\mathcal{Y}_{\alpha' l'}^{JM}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\,\mathrm{d}\hat{\rho}_1\,\mathrm{d}\hat{\rho}_2\,\mathrm{d}\hat{r} = \delta_{\alpha\alpha'}\delta_{ll'} \tag{1.29}$$

L'ensemble des fonctions $\mathcal{Y}_{\alpha\,l}^{JM}$ constitue une base complète à partir de laquelle il est possible de développer les solutions de l'équation 1.27 :

$$\Phi_{\alpha l}^{JM}(\vec{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) = \sum_{\alpha' l'} R^J_{\alpha' l';\alpha l}(r)\mathcal{Y}_{\alpha' l'}^{JM}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) \tag{1.30}$$

Ces solutions sont appelées *ondes partielles* du fait qu'elles correspondent à une valeur déterminée du moment total J. Elles sont solutions de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{\mathcal{H}}\,\Phi_{\alpha l}^{JM}(\vec{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) = E\,\Phi_{\alpha l}^{JM}(\vec{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) \tag{1.31}$$

où E est l'énergie totale du système dans le référentiel du centre de masse.

Afin d'obtenir une équation pour la partie radiale, on utilise la relation d'orthonormalisation 1.29. On multiplie pour cela l'expression 1.31 par la fonction $\mathcal{Y}_{\alpha'' l''}^{JM\,*}$, et on intègre ensuite sur l'ensemble des variables angulaires. Le second membre de l'équation 1.31 devient alors :

$$\begin{aligned}
&\iiint \mathcal{Y}_{\alpha'' l''}^{JM\,*}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\,E\,\Phi_{\alpha l}^{JM}(\vec{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\,\mathrm{d}\hat{\rho}_1\,\mathrm{d}\hat{\rho}_2\,\mathrm{d}\hat{r}\\
&= E\left[\sum_{\alpha' l'} R^J_{\alpha' l';\alpha l}(r)\iiint \mathcal{Y}_{\alpha'' l''}^{JM\,*}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\,\mathcal{Y}_{\alpha' l'}^{JM}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\,\mathrm{d}\hat{\rho}_1\,\mathrm{d}\hat{\rho}_2\,\mathrm{d}\hat{r}\right]\\
&= E\,R^J_{\alpha'' l'';\alpha l}(r)
\end{aligned} \tag{1.32}$$

et le premier membre se transforme suivant :

$$\iiint \mathcal{Y}^{JM\,*}_{\alpha''l''}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{\hat{l}^{\,2}}{2\mu r^2}+\frac{\hat{j}_1^2}{2I_1}+\frac{\hat{j}_2^2}{2I_2}+\hat{V}_{int}\right]\phi^{JM}_{\alpha\,l}(\vec{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\,\mathrm{d}\hat{\rho}_1\,\mathrm{d}\hat{\rho}_2\,\mathrm{d}\hat{r}$$
$$=\sum_{\alpha'l'}\left\{\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{\hbar^2 l'(l'+1)}{2\mu r^2}+\frac{\hbar^2 j_1'(j_1'+1)}{2I_1}+\frac{\hbar^2 j_2'(j_2'+1)}{2I_2}\right]R^J_{\alpha'l';\alpha l}(r)\,\delta_{\alpha''\alpha'}\,\delta_{l''l'}\right.$$
$$\left.+R^J_{\alpha'l';\alpha l}(r)\iiint \mathcal{Y}^{JM\,*}_{\alpha''l''}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\,\hat{V}_{int}(\vec{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\,\mathcal{Y}^{JM}_{\alpha'l'}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\,\mathrm{d}\hat{\rho}_1\,\mathrm{d}\hat{\rho}_2\,\mathrm{d}\hat{r}\right\} \tag{1.33}$$

On définit ensuite les éléments de couplage du potentiel suivant :

$$\left\langle\alpha''l'';J\,|U|\,\alpha'l';J\right\rangle=\frac{2\mu}{\hbar^2}\iiint \mathcal{Y}^{JM\,*}_{\alpha''l''}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\,\hat{V}_{int}\,\mathcal{Y}^{JM}_{\alpha'l'}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\,\mathrm{d}\hat{\rho}_1\,\mathrm{d}\hat{\rho}_2\,\mathrm{d}\hat{r} \tag{1.34}$$

Ceux–ci sont diagonaux par rapport au moment total J et sont indépendants de M (cf. Annexe B). A partir des expressions 1.32, 1.33 et 1.34, on obtient finalement l'équation différentielle définissant le comportement radial de la fonction d'onde :

$$\left[\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+k^2_{j_1''j_2''}-\frac{l''(l''+1)}{r^2}\right]R^J_{\alpha''l'';\alpha l}(r)=\sum_{\alpha'l'}\left\langle\alpha''l'';J\,|U|\,\alpha'l';J\right\rangle R^J_{\alpha'l';\alpha l}(r) \tag{1.35}$$

$$\text{avec}\quad k^2_{j_1''j_2''}=\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E-\frac{\hbar^2 j_1''(j_1''+1)}{2I_1}-\frac{\hbar^2 j_2''(j_2''+1)}{2I_2}\right) \tag{1.36}$$

où $k_{j_1''j_2''}$ est appelé *nombre d'onde*. On remarque de plus que l'expression 1.35 peut être simplifiée en posant pour la fonction radiale :

$$R^J_{\alpha'l';\alpha l}(r)=\frac{1}{r}\Psi^J_{\alpha'l';\alpha l}(r) \tag{1.37}$$

On obtient alors l'expression finale :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2}+k^2_{j_1''j_2''}-\frac{l''(l''+1)}{r^2}\right]\Psi^J_{\alpha''l'';\alpha l}(r)=\sum_{\alpha'l'}\left\langle\alpha''l'';J\,|U|\,\alpha'l';J\right\rangle\Psi^J_{\alpha'l';\alpha l}(r) \tag{1.38}$$

Termes de couplage du potentiel

En SF, le potentiel décrivant l'interaction de deux molécules diatomiques peut être développé suivant [8] :

$$V_{int}(\vec{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2,)=\sum_{L_1\,L_2\,L}A_{L_1\,L_2\,L}(r)\sum_{N_1\,N_2\,N}C^{L\,N}_{L_1\,N_1\,L_2\,N_2}\,Y_{L_1\,N_1}(\hat{\rho}_1)\,Y_{L_2\,N_2}(\hat{\rho}_2)\,Y^*_{L\,N}(\hat{r}) \tag{1.39}$$

A partir de l'expression des fonctions angulaires donnée par 1.28, on montre que les termes de couplage définis par 1.34 sont (cf. Annexe B et p. ex. [20]) :

$$\iiint \mathcal{Y}^{JM\,*}_{\alpha''l''}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\,\hat{V}_{int}(\vec{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2,)\,\mathcal{Y}^{JM}_{\alpha'l'}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\,\mathrm{d}\hat{\rho}_1\,\mathrm{d}\hat{\rho}_2\,\mathrm{d}\hat{r}$$
$$=(4\pi)^{-\frac{3}{2}}\sum_{L_1\,L_2\,L}A_{L_1\,L_2\,L}(r)\,(-1)^{j_1'+j_2'+j_{12}+J+l+l'-L}[j_1j_1'j_2j_2'j_{12}j_{12}'L_1L_2ll']^{\frac{1}{2}}[L] \tag{1.40}$$
$$\times\begin{pmatrix} j_1' & L_1 & j_1\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_2' & L_2 & j_2\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l' & L & l\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{Bmatrix} l & l' & L\\ j_{12}' & j_{12} & J\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} j_{12} & j_2 & j_1\\ j_{12}' & j_2' & j_1'\\ L & L_2 & L_1\end{Bmatrix}$$

où (.) est un coefficient de Wigner-3j, {.} est un coefficient de Wigner-9j [34] et où $[x]$ est utilisé pour noter la quantité $2x+1$.

1.2.3 Conditions aux limites : cas "préliminaire" de la diffusion par un potentiel central

L'équation 1.38 décrivant le mouvement relatif des deux molécules admet une infinité de solutions pour une énergie totale donnée. Il est donc nécessaire d'imposer le comportement limite que doivent vérifier ces solutions afin que celles–ci soient uniques. Les conditions aux limites sont introduites, dans la suite de ce chapitre, en considérant tout d'abord le cas simple de la diffusion d'un atome sans structure par un potentiel central [12]. Ceci permet de souligner la méthode à adopter qui est ensuite appliquée au cas où deux molécules linéaires sont en collision.

Comportement asymptotique

Dans le cas ou l'on considère un atome sans structure plongé dans un potentiel $V(\vec{r})$, l'équation radiale 1.38 s'écrit [12] :

$$\left[\nabla^2 + k^2 + V(\vec{r})\right] \phi(r) = 0 \tag{1.41}$$

Dans les conditions d'une expérience, on se trouve initialement avec un système où l'atome est libre, c.-à-d. où la distance r est suffisamment grande pour que le potentiel $V(\vec{r})$ soit nul. Dans ces conditions, la fonction $\phi(r)$ s'identifie à l'état de l'atome isolé qui peut être décrit par une superposition d'ondes planes. Sans nuire à la généralité de la discussion, il est possible de ne considérer que l'onde plane $\exp[ikz]$.

Après la collision, l'état de l'atome est la superposition d'une onde transmise en $\exp[ikz]$ et d'une onde diffusée, dont la nature dépend du potentiel $V(\vec{r})$. Cette onde diffusée doit être sortante avec une direction de propagation se situant à priori dans 4π stéradian. La dépendance radiale doit donc être en $\exp[ikr]/r$ où le facteur $1/r$ est introduit afin que le flux de densité de matière soit conservé. La direction de propagation de l'onde, après collision, est liée à l'anisotropie introduite par le potentiel, et on doit donc obtenir une solution pour laquelle le comportement à l'infini est de la forme :

$$\phi(r) \underset{r\to\infty}{\sim} \mathrm{e}^{ikz} + f_k(\theta,\phi)\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r} \tag{1.42}$$

Dans cette expression, le facteur $f_k(\theta,\phi)$ contenant la dépendance angulaire est appelé *amplitude de diffusion*. Pour des raisons évidentes, les solutions doivent aussi vérifier :

$$\phi(r) \underset{r\to 0}{\sim} 0 \tag{1.43}$$

Par la suite, lorsque l'on discutera du comportement asymptotique des fonctions radiales, on discutera uniquement d'expressions équivalentes à 1.42. On supposera alors implicitement que les fonctions radiales vérifient de plus le bon comportement à l'origine.

Potentiel Central

Dans le cas d'un potentiel central, c.-à-d. à symétrie sphérique et pour lequel on a donc $V(\vec{r}) = V(r)$, les solutions doivent être fonctions propres ou bien de l'ECOC H, $\hat{l}^2$ et $\hat{l}_z$, ou bien de l'ECOC H, p_x, p_y et p_z. Dans le premier cas, les états ont un moment cinétique bien défini alors que dans le second, il s'agit de l'impulsion qui est définie. En se plaçant dans le premier cas, on développe les fonctions propres sur une base d'harmoniques sphériques (fonctions propres communes aux opérateurs $\hat{l}^2$ et $\hat{l}_z$) et on définit l'onde partielle :

$$\phi_{k\,l\,m_l}(r) = \frac{u_{k\,l}(r)}{r}\, Y_{l\,m_l}(\hat{r}) \tag{1.44}$$

qui est la solution de 1.41 pour une valeur donnée du moment cinétique $\hat{l}$. Le comportement radial est donc donné par les solutions de :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}+V(r)\right]u_{k\,l}(r)=\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}u_{k\,l}(r) \tag{1.45}$$

Pour r grand, le terme centrifuge et le potentiel deviennent négligeables, et, les solutions vérifient donc l'équation simplifiée :

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\,r^2}+k^2\right]u_{k\,l}(r)\underset{r\to\infty}{\sim}0 \tag{1.46}$$

A partir de cette expression, on obtient que le comportement asymptotique des solutions est donné par :

$$u_{k\,l}(r)\underset{r\to\infty}{\sim}\sin(kr-l\frac{\pi}{2}+\delta_l)=\frac{i^{l+1}}{2}\mathrm{e}^{-\delta_l}\left[\mathrm{e}^{-ikr}-(-1)^l\,\mathrm{e}^{2i\delta_l}\,\mathrm{e}^{ikr}\right] \tag{1.47}$$

Dans cette solution, on a fait apparaître le terme de déphasage $\exp[2i\delta_l]$ afin d'obtenir une expression semblable a 1.42.

Les solutions de l'équation 1.45 s'obtiennent ensuite en considérant l'ensemble des valeurs accessibles à l, soit :

$$\phi(r)=\sum_{l\,m_l}a_{l\,m_l}\,\phi_{k\,l\,m_l}(r) \tag{1.48}$$

où les coefficients $a_{l\,m_l}$ sont choisis afin que l'onde incidente soit une onde plane de flux unité (cf. expression 1.42). En considérant, d'une part, le développement de l'onde plane en onde sphérique [12] :

$$\mathrm{e}^{ikz}=\sum_{l=0}^{\infty}i^l\sqrt{4\pi[l]}\,j_l(kr)\,Y_{l\,0}(\hat{r}) \tag{1.49}$$

et d'autre part, le comportement asymptotique de la fonction de Bessel sphérique :

$$j_l(\rho)\underset{r\to\infty}{\sim}\frac{1}{\rho}\sin(\rho-l\frac{\pi}{2}) \tag{1.50}$$

on obtient à partir des expressions 1.44, 1.47 et 1.48 :

$$\begin{aligned}\phi(r)-\mathrm{e}^{ikz} &= \sum_{l\,m_l}\left[a_{l\,m_l}\frac{u_{k\,l}(r)}{r}Y_{l\,m_l}(\hat{r})-i^l\sqrt{4\pi[l]}\,j_l(kr)\,Y_{l\,m_l}(\hat{r})\,\delta_{m_l\,0}\right]\\ &\underset{r\to\infty}{\sim}\sum_{l\,m_l}\frac{i^{l+1}}{2}\left\{\frac{\mathrm{e}^{-ikr}}{r}\left[a_{l\,m_l}\,\mathrm{e}^{-i\delta_l}-i^l\frac{\sqrt{4\pi[l]}}{k}\,\delta_{m_l\,0}\right]\right.\\ &\quad-\left.(-1)^l\,\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r}\left[a_{l\,m_l}\,\mathrm{e}^{i\delta_l}-i^l\frac{\sqrt{4\pi[l]}}{k}\,\delta_{m_l\,0}\right]\right\}Y_{l\,m_l}(\hat{r})\end{aligned} \tag{1.51}$$

Le comportement à l'infini donné par l'expression 1.42 impose que le terme en facteur de l'onde convergente[3] soit nul. On choisit alors les coefficients $a_{l\,m_l}$ du développement 1.48 afin que cette condition soit vérifiée ce qui donne, en considérant le premier terme de l'expression précédente :

$$a_{l\,m_l}=i^l\frac{\sqrt{4\pi[l]}}{k}\,\mathrm{e}^{i\delta_l}\,\delta_{m_l\,0} \tag{1.52}$$

[3]Dans la suite, on nommera onde convergente la fonction $\exp[-ikr]/r$ et onde divergente la fonction $\exp[ikr]/r$.

En considérant le second terme de l'expression 1.51, on obtient finalement pour le comportement asymptotique de $\phi(r)$:

$$\phi(r) \underset{r\to\infty}{\sim} \mathrm{e}^{ikz} + f(\theta)\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r} \quad \text{avec} \quad f(\theta) = \sum_l \frac{\sqrt{4\pi[l]}}{2k}\, i\left[1 - \mathrm{e}^{2i\delta_l}\right] Y_{l\,0}(\hat{r}) \tag{1.53}$$

On remarquera que dans cette dernière expression, l'amplitude de diffusion est indépendante de l'angle azimutal ϕ : la direction de propagation de l'onde incidente étant suivant z, le problème est invariant par rotation autour de l'axe Oz. Cette symétrie du problème impose de plus que les fonctions d'onde soient indépendantes du nombre quantique m_l lié à la projection du moment orbital sur l'axe Oz.

Pour traiter le cas plus général où le potentiel est anisotrope et où les molécules possèdent des degrés de liberté interne, il est commode de définir la *matrice de diffusion* S. L'une des propriétés de cette matrice est qu'elle est diagonale par rapport au moment angulaire total J (correspondant ici à l). En rappelant l'expression 1.47, obtenue pour le comportement asymptotique de l'onde partielle, on définit les éléments matriciels $S^J_{\alpha';\alpha}$ à partir des termes en facteur de l'onde divergente (à un facteur de phase près). Dans cette notation α et α' désignent respectivement le *canal*[4] initial et le canal final : cette notation est ici utilisée par anticipation de ce qui sera vu par la suite, car, l'atome étant sans structure, on a $\alpha \equiv l$. De plus, dans le cas présent, les transitions sont uniquement de nature élastique en raison du fait que le potentiel est isotrope et l'on a $S^l_{\alpha;\alpha} = \exp[2i\delta_l]$. De manière similaire, on définit la *matrice de transition* T dont les éléments vérifient :

$$T^J_{\alpha';\alpha} = i\left[S^J_{\alpha';\alpha} - \delta_{\alpha\,\alpha'}\right] \tag{1.54}$$

On verra par la suite qu'il est intéressant de définir cette matrice afin de rendre plus concises les expressions des amplitudes de diffusion.

1.2.4 Conditions aux limites : collision de deux molécules linéaires

Le cas du potentiel central présenté dans la section précédente permet de souligner la méthode permettant de définir le comportement asymptotique que doivent vérifier les solutions de l'équation de Schrödinger. La démarche est similaire dans le cas plus général où l'on considère deux molécules possédant des degrés de liberté de rotation.

Tout d'abord, nous rappelons certaines des expression obtenues à la section 1.2.2 et qui seront utiles à la discussion qui va suivre. A la section 1.2.2, il a été vu qu'en définissant une base de fonctions propres communes aux opérateurs $\hat{j}_1^2$, $\hat{j}_2^2$, $\hat{j}_{12}^2$, $\hat{l}^2$, $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$ suivant :

$$\mathcal{Y}^{J\,M}_{\alpha\,l}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) = \sum_{\substack{m_1\,m_2\\ m_{12}\,m_l}} C^{j_{12}\,m_{12}}_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2}\, C^{J\,M}_{j_{12}\,m_{12}\,l\,m_l}\, Y_{j_1\,m_1}(\hat{\rho}_1)\, Y_{j_2\,m_2}(\hat{\rho}_2)\, Y_{l\,m_l}(\hat{r}) \tag{1.55}$$

on définit un développement en ondes partielles :

$$\Phi^{J\,M}_{\alpha\,l}(\vec{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) = \sum_{\alpha'\,l'} \frac{1}{r}\Psi^J_{\alpha'l';\,\alpha\,l}(r)\, \mathcal{Y}^{J\,M}_{\alpha'l'}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) \tag{1.56}$$

A partir de ces ondes partielles, on détermine les solutions de l'équation différentielle 1.38 pour lesquelles les états initiaux des deux molécules sont donnés. En notant j_1m_1 et j_2m_2 ces états, on

[4] Dans la suite, on nommera *canal* un état bien défini du système quantique qui est alors repéré par un ensemble de nombres quantiques. Les nombres quantiques nécessaires pour définir sans ambiguïté l'état du système sont obtenus à partir des opérateurs constituant l'ECOC.

obtient l'expression :

$$\Gamma_{j_1\,m_1,\,j_2\,m_2}(\vec{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) = \sum_{j_{12}\,l\,J\,M} A^{j_{12}\,l\,J\,M}_{j_1\,m_1,\,j_2\,m_2}\,\Phi^{J\,M}_{\alpha\,l}(\vec{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) \tag{1.57}$$

qui est similaire à l'expression 1.48 de la section précédente.

Il reste à déterminer les coefficients $A^{j_{12}\,l\,J\,M}_{j_1\,m_1,\,j_2\,m_2}$ de cette expansion qui permettent de vérifier le comportement asymptotique requis. Par analogie avec ce qui a été obtenu dans le cas du potentiel central (cf. éq. 1.47), on impose que le comportement asymptotique de $\Psi^J_{\alpha'l';\,\alpha\,l}(r)$ soit tel que :

$$\Psi^J_{\alpha'l';\,\alpha\,l}(r) \underset{r\to\infty}{\sim} \delta_{\alpha\,\alpha'}\,\delta_{ll'}\,\mathrm{e}^{-ik_\alpha r} - i^{-l-l'}\sqrt{\frac{k_\alpha}{k_{\alpha'}}}\,S^J_{\alpha'l';\,\alpha\,l}\,\mathrm{e}^{ik_{\alpha'}r} \tag{1.58}$$

Dans le cas présent, l'onde incidente dépend des états j_1m_1 et j_2m_2 des deux molécules. De plus et comme précédemment, on suppose que cette onde se propage dans une unique direction ce qui amène à la caractériser en fonction d'une onde plane. Afin de définir cette onde incidente, il est commode d'introduire dans un premier temps la relation inverse de 1.55. En faisant cela, on tient notamment compte du fait que dans le développement de l'onde plane donné par 1.49, la projection du moment orbital est nulle et on écrit alors :

$$Y_{j_1\,m_1}(\hat{\rho}_1)\,Y_{j_2\,m_2}(\hat{\rho}_2)\,Y_{l\,0}(\hat{r}) = \sum_{j_{12}\,J\,M} C^{j_{12}\,m_1+m_2}_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2}\,C^{J\,M}_{j_{12}\,m_1+m_2\,l\,0}\,\mathcal{Y}^{J\,M}_{\alpha\,l}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) \tag{1.59}$$

A partir de cette relation et du comportement asymptotique de l'onde plane obtenu à partir des relations 1.49 et 1.50, on obtient que le comportement asymptotique de l'onde incidente vérifie :

$$\begin{aligned}&\mathrm{e}^{ik_\alpha z}\,Y_{j_1\,m_1}(\hat{\rho}_1)\,Y_{j_2\,m_2}(\hat{\rho}_2) \underset{r\to\infty}{\sim}\\ &\frac{\sqrt{\pi}}{ik_\alpha r}\sum_{j_{12}\,l\,J\,M}[l]^{\frac{1}{2}}\left[\mathrm{e}^{ik_\alpha r} - (-1)^l\,\mathrm{e}^{-ik_\alpha r}\right]C^{j_{12}\,m_1+m_2}_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2}\,C^{J\,M}_{j_{12}\,m_1+m_2\,l\,0}\,\mathcal{Y}^{J\,M}_{\alpha\,l}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\end{aligned} \tag{1.60}$$

On détermine ensuite les coefficients $A^{j_{12}\,l\,J\,M}_{j_1\,m_1,\,j_2\,m_2}$ apparaissant dans le développement de la fonction d'onde totale ce qui correspond à l'étape donnée par l'équation 1.51 de la section précédente. On effectue pour cela la différence entre la fonction d'onde 1.57 que l'on développe en utilisant les relations 1.56 et 1.58, et l'onde incidente donnée par 1.60 :

$$\begin{aligned}&\Gamma_{j_1m_1,\,j_2\,m_2}(\vec{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) - \mathrm{e}^{ik_\alpha z}\,Y_{j_1\,m_1}(\hat{\rho}_1)\,Y_{j_2\,m_2}(\hat{\rho}_2) \qquad (1.61)\\ &\underset{r\to\infty}{\sim}\sum_{j_{12}\,l\,J\,M}\Bigg\{A^{j_{12}\,l\,J\,M}_{j_1\,m_1,\,j_2\,m_2}\sum_{\alpha'l'}\frac{1}{r}\left[\delta_{\alpha\,\alpha'}\,\delta_{ll'}\,\mathrm{e}^{-ik_\alpha r} - i^{-l-l'}\sqrt{\frac{k_\alpha}{k_{\alpha'}}}S^J_{\alpha'l';\,\alpha\,l}\,\mathrm{e}^{ik_{\alpha'}r}\right]\mathcal{Y}^{J\,M}_{\alpha'l'}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\\ &\quad-\frac{\sqrt{\pi}}{ik_\alpha r}[l]^{\frac{1}{2}}\left[\mathrm{e}^{ik_\alpha r} - (-1)^l\,\mathrm{e}^{-ik_\alpha r}\right]C^{j_{12}\,m_1+m_2}_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2}\,C^{J\,M}_{j_{12}\,m_1+m_2\,l\,0}\,\mathcal{Y}^{J\,M}_{\alpha\,l}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\Bigg\}\\ &\underset{r\to\infty}{\sim}\sum_{j_{12}\,l\,J\,M}\sum_{\alpha'l'}\Bigg\{\frac{\mathrm{e}^{-ik_\alpha r}}{r}\,\delta_{\alpha\,\alpha'}\,\delta_{ll'}\left[A^{j_{12}\,l\,J\,M}_{j_1m_1,\,j_2\,m_2} + \frac{\sqrt{\pi}}{ik_\alpha}[l]^{\frac{1}{2}}(-1)^l\,C^{j_{12}\,m_1+m_2}_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2}\,C^{J\,M}_{j_{12}\,m_1+m_2\,l\,0}\right]\\ &\quad-\frac{\mathrm{e}^{ik_{\alpha'}r}}{r}\left[A^{j_{12}\,l\,J\,M}_{j_1m_1,\,j_2\,m_2}\,i^{-l-l'}\sqrt{\frac{k_\alpha}{k_{\alpha'}}}\,S^J_{\alpha'l';\,\alpha\,l} + \frac{\sqrt{\pi}}{ik_\alpha}[l]^{\frac{1}{2}}C^{j_{12}\,m_1+m_2}_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2}\,C^{J\,M}_{j_{12}\,m_1+m_2\,l\,0}\,\delta_{\alpha\,\alpha'}\,\delta_{ll'}\right]\Bigg\}\\ &\quad\times\mathcal{Y}^{JM}_{\alpha'l'}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\end{aligned}$$

Comme précédemment, on obtient les coefficients $A^{j_{12}\,l\,J\,M}_{j_1m_1,\,j_2\,m_2}$ en imposant que le terme en facteur de l'onde convergente soit nul :

$$A^{j_{12}\,l\,J\,M}_{j_1\,m_1,\,j_2\,m_2} = \frac{i\sqrt{\pi}}{k_\alpha}[l]^{\frac{1}{2}}(-1)^l\,C^{j_{12}\,m_1+m_2}_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2}\,C^{J\,M}_{j_{12}\,m_1+m_2\,l\,0} \tag{1.62}$$

En utilisant cette expression que l'on réintroduit dans l'équation 1.61, on obtient le comportement asymptotique de la fonction d'onde totale :

$$\Gamma_{j_1 m_1, j_2 m_2}(\vec{r}, \hat{\rho}_1, \hat{\rho}_2) \underset{r\to\infty}{\sim} \mathrm{e}^{ik_\alpha z}\, Y_{j_1\, m_1}(\hat{\rho}_1)\, Y_{j_2\, m_2}(\hat{\rho}_2) \tag{1.63}$$
$$+ \sum_{j_{12}\, l\, J\, M} \sum_{\alpha' l'} i^{l-l'} \sqrt{\frac{\pi}{k_\alpha\, k_{\alpha'}}}\, [l]^{\frac{1}{2}} C^{j_{12}\, m_1+m_2}_{j_1\, m_1\, j_2\, m_2}\, C^{J\, M}_{j_{12}\, m_1+m_2\, l\, 0} T^J_{\alpha' l'; \alpha l}\, \mathcal{Y}^{J\, M}_{\alpha' l'}(\hat{r}, \hat{\rho}_1, \hat{\rho}_2)\, \frac{\mathrm{e}^{ik_{\alpha'} r}}{r}$$

où l'on a introduit les éléments de la matrice de transition définis par :

$$T^J_{\alpha' l';\, \alpha\, l} = i\left[\delta_{\alpha\, \alpha'}\, \delta_{ll'} - S^J_{\alpha' l';\, \alpha\, l}\right] \tag{1.64}$$

En utilisant l'expression 1.55 décrivant le comportement angulaire de la fonction d'onde totale, on réécrit l'équation 1.63 sous la forme :

$$\Gamma_{j_1 m_1, j_2 m_2}(\vec{r}, \hat{\rho}_1, \hat{\rho}_2) \underset{r\to\infty}{\sim} \tag{1.65}$$
$$\mathrm{e}^{ik_\alpha z}\, Y_{j_1\, m_1}(\hat{\rho}_1)\, Y_{j_2\, m_2}(\hat{\rho}_2) + \sum_{\substack{j'_1\, j'_2 \\ m'_1 m'_2}} f(j'_1 m'_1 j'_2 m'_2; j_1 m_1 j_2 m_2 | \hat{r})\, Y_{j'_1 m'_1}(\hat{\rho}_1)\, Y_{j'_2 m'_2}(\hat{\rho}_2)\, \frac{\mathrm{e}^{ik_{\alpha'} r}}{r}$$

où l'on a fait apparaître l'amplitude de diffusion définie par :

$$f(j'_1 m'_1 j'_2 m'_2; j_1 m_1 j_2 m_2 | \hat{r}) = \tag{1.66}$$
$$\sum_{\substack{j_{12}\, l \\ j'_{12}\, l'}} \sum_{\substack{J\, M \\ m_{l'} m'_{12}}} i^{l-l'} \sqrt{\frac{\pi}{k_\alpha k_{\alpha'}}} [l]^{\frac{1}{2}}\, C^{j_{12}\, m_1+m_2}_{j_1\, m_1\, j_2\, m_2}\, C^{J\, M}_{j_{12}\, m_1+m_2\, l\, 0}\, C^{j'_{12}\, m'_{12}}_{j'_1\, m'_1\, j'_2\, m'_2}\, C^{J\, M}_{j'_{12}\, m'_{12}\, l'\, m'_l}\, T^J_{\alpha' l';\, \alpha\, l} Y_{l'\, m'_l}(\hat{r})$$

Cette expression est essentiellement similaire à l'expression (36) obtenue par Heil [22]. Les deux expressions diffèrent cependant sur le choix de la phase des éléments de la matrice de transition, cette différence provenant des définitions respectives adoptées pour les fonctions angulaires (donnée par 1.55 dans le cas présent et par l'équation (3) pour Heil) et du choix de l'ordre dans lequel on couple les moments $\hat{l}$ et $\hat{j}_{12}$. La correspondance entre les éléments de la matrice de transition $T^J_{\alpha' l';\, \alpha\, l}$ obtenus dans le cas présent et les éléments $T^{JM}(j'_1 j'_2 j'_{12} l' | j_1 j_2 j_{12} l)$ definis par Heil est alors : $T^J_{\alpha' l';\, \alpha\, l} \equiv (-1)^{j_{12}+j'_{12}+l+l'}\, T^{JM}(j'_1 j'_2 j'_{12} l' | j_1 j_2 j_{12} l)$.

On notera de plus qu'à partir de l'expression 1.66, et en posant $j_2 = 0$ et $m_2 = 0$, on retrouve l'expression initialement dérivée par Arthurs & Dalgarno [1] dans le cas de collisions entre un atome et une molécule linéaire :

$$f(j'_1 m'_1; j_1 m_1 | \hat{r}) = \sum_{J M} \sum_{l\, l' m_{l'}} \sqrt{\frac{\pi}{k_\alpha k_{\alpha'}}} [l]^{\frac{1}{2}}\, i^{l-l'} C^{J\, M}_{j_1\, m_1\, l\, 0}\, C^{J\, M}_{j'_1 m'_1\, l' m_{l'}}\, T^J_{\alpha' l';\, \alpha\, l} Y_{l'\, m_{l'}}(\hat{r}) \tag{1.67}$$

1.2.5 Sections efficaces de transition

Lors d'une expérience, il est possible d'avoir accès au flux de particules diffusées, cette quantité pouvant être déterminée ou bien par unité d'angle solide ou bien pour l'ensemble de l'espace. Si l'on s'intéresse à une transition $i\, m_i \to j\, m_j$, on définit alors la *section efficace différentielle*, liée aux flux par unité d'angle solide, à partir de l'amplitude de diffusion définie auparavant (cf. p. ex. [11]) :

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_{i\, m_i;\, j\, m_j}}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{k_j}{k_i}\, |f(i\, m_i;\, j\, m_j | \hat{r})|^2 \tag{1.68}$$

La *section efficace totale* s'obtient ensuite en intégrant la section efficace différentielle sur 4π stéradians, soit :

$$\sigma_{i\,m_i\,;\,j\,m_j} = \frac{k_j}{k_i} \int_{4\pi} |f(i\,m_i\,;\,j\,m_j|\hat{r})|^2 \,\mathrm{d}\hat{r} \tag{1.69}$$

Dans la pratique, il est courant de définir des sections efficaces indépendantes des sous niveaux Zeeman. En effet, ces sous niveaux sont spectroscopiquement indiscernables en l'absence de champs électromagnétiques et les données expérimentales ne permettent donc pas toujours d'avoir accès aux sections efficaces entre ces sous niveaux. On définit alors la section efficace totale :

$$\sigma_{i\,;\,j} = \frac{1}{g_i} \sum_{m_i\,m_j} \sigma_{i\,m_i\,;\,j\,m_j} \tag{1.70}$$

où g_i est le poids statistique du niveau initial.

Finalement, on voit à partir de ces expressions que les sections efficaces s'obtiennent de manière simple à partir de l'expression de l'amplitude de diffusion, cette dernière quantité contenant l'ensemble de l'information nécessaire à l'interprétation des expériences. Dans la suite, on prend donc le parti de discuter les collisions en terme d'amplitudes de diffusion.

Bilan détaillé ; constantes de vitesse de collision

Une propriété vérifiée par les sections efficaces et provenant de l'unitarité de la matrice de diffusion est [11] :

$$k_i^2\,\sigma_{i;j} = k_j^2\,\sigma_{j;i} \tag{1.71}$$

Cette équation est appelée relation de *bilan détaillé*.

Si l'on s'intéresse à un gaz peu dense, les transitions d'état à état dues aux collisions entre les molécules du gaz vont dépendre statistiquement de collisions binaires se produisant à des énergies cinétiques déterminées par la température du milieu T. On effectue donc une moyenne des sections efficaces, en considérant une distribution d'energie cinétique et, en règle générale, on utilise la statistique de Boltzmann : ceci définit les *constantes de vitesse de collision* :

$$R_{i;j} = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi\mu}} \frac{1}{(k_BT)^2} \int \sigma_{i;j}(E_c)\,E_c \exp\left[-\frac{E_c}{k_BT}\right] \mathrm{d}E_c \tag{1.72}$$

La relation de bilan détaillé 1.71 se transpose alors en une propriété équivalente pour les constantes de vitesse de collision :

$$R_{i;j} = \frac{g_j}{g_i} \exp\left[-\frac{E_j - E_i}{k_BT}\right] R_{j;i} \tag{1.73}$$

1.3 Equations dans le référentiel *Body–Fixed* (BF)

Il est possible de développer les équations de la dynamique des noyaux en se plaçant dans un référentiel lié au système moléculaire, dit référentiel *Body–Fixed* (BF). Dans ce référentiel, on choisit comme axe de coordonnées le vecteur reliant les centres de masse des deux molécules en collision. Ce référentiel tourne avec le système ce qui a pour effet de faire apparaître de manière explicite dans l'expression de l'équation du mouvement radial les termes dus à la force de Coriolis. Par la suite,

l'approximation *Coupled Sates* est introduite en négligeant ces termes ce qui entraîne une réduction du nombre de foncions d'onde couplées dans le système d'équations différentielles.

Les référentiels SF et BF sont obtenus, l'un par rapport à l'autre, par une rotation (cf. Figure 1.2). A partir des coordonnées polaires du vecteur $\vec{r} = (r, \theta, \phi)$ en SF, on obtient le repère BF en appliquant une rotation dont les angles d'Euler sont $(\phi, \theta, 0)$. Le repère BF d'axes (x', y', z') ainsi défini sera tel que l'axe z' passe par les centres de masse des deux molécules. Dans ce nouveau système, on a alors $\vec{r'} = (r, 0, 0)$.

Afin de définir une base à partir de laquelle on développe les fonctions d'onde, on considère généralement plusieurs observables définissant un ECOC, l'action de l'ensemble de ces observables permettant de définir de manière univoque les fonctions d'onde. On lève ainsi les dégénérescences éventuelles en s'assurant qu'à un ensemble de valeurs propres donné, il ne correspond qu'une unique fonction d'onde. Dans le cas du référentiel SF, l'ECOC est constitué en choisissant les opérateurs $\hat{\jmath}_1^2$, $\hat{\jmath}_2^2$, $\hat{\jmath}_{12}^2$, $\hat{l}^2$, $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$. Dans le cas du référentiel BF, l'opérateur $\hat{l}^2$ ne constitue plus un bon observable et on remplace cet opérateur par $\hat{J}_{z'}$. On notera de plus que dans le référentiel BF, la projection sur z' de l'opérateur $\hat{l}$ est toujours nulle (car $\vec{l} = \vec{r'} \otimes \vec{p'}$), ce qui permet d'identifier $\hat{J}_{z'} = \hat{\jmath}_{12z'}$.

Afin de souligner le lien existant entre les référentiels SF et BF, on adopte dans la suite un point de vue où les fonctions de base sont définies à partir des fonctions de base en SF, auxquelles on applique une rotation du système de coordonnées. Ceci amène à définir une transformation unitaire reliant les deux référentiels à partir de laquelle les expressions en BF peuvent être obtenues. Ce qui est présenté par la suite s'inspire du livre de Zhang [35].

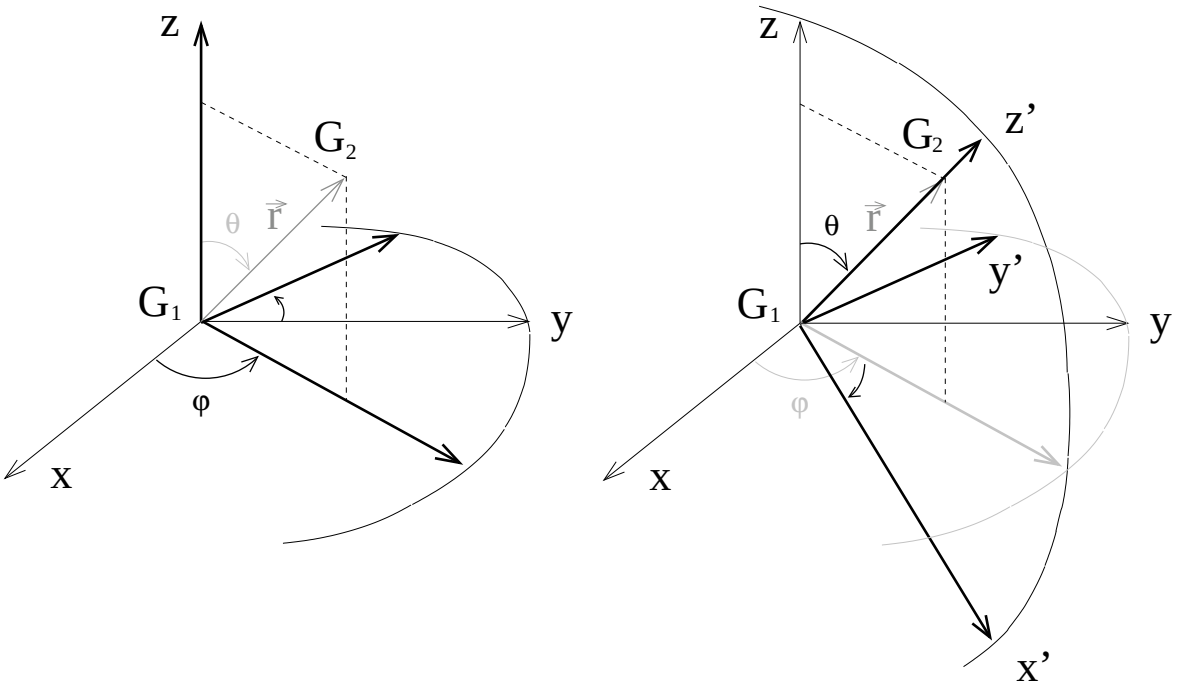


Figure 1.2 – *Transformation du référentiel SF $\equiv (x, y, z)$ vers le référentiel BF $\equiv (x', y', z')$ par une rotation d'angles d'Euler $(\phi, \theta, 0)$. Les centres de masse des deux molécules sont G_1 et G_2 et $\vec{r}$ est le vecteur reliant ces deux points.*

1.3.1 Correspondance avec les équations en SF

Dans la suite les fonctions angulaires en BF sont indexées à partir du nombre quantique Ω associé à l'opérateur $\hat{\jmath}_{12\,z'}$. Les fonctions angulaires, en BF ou en SF, définissent des bases complètes. On

sait donc à priori que les fonctions angulaires en BF, notées $\mathcal{Y}_{\alpha\,\Omega}^{J\,M}$ doivent être reliées aux vecteurs de base en SF, c.-à-d. $\mathcal{Y}_{\alpha\,l}^{J\,M}$, par la relation de fermeture :

$$\mathcal{Y}_{\alpha\,l}^{J\,M} = \sum_{\Omega} \mathcal{A}_{\alpha\,\Omega}^{J\,M}\,\mathcal{Y}_{\alpha\,\Omega}^{J\,M} \tag{1.74}$$

De manière indépendante, si l'on effectue une rotation[5] des vecteurs de base définis en SF :

$$\mathcal{Y}_{\alpha\,l}^{J\,M}\left(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2\right) = \sum_{\Omega} D_{\Omega\,M}^{J}(\hat{R})\,\mathcal{Y}_{\alpha\,l}^{J\,\Omega}\left(\hat{r}',\hat{\rho}_1',\hat{\rho}_2'\right) \tag{1.75}$$

on voit qu'avec le choix $\hat{R} = (\phi,\theta,0)$, le système de coordonnées initial s'identifie au référentiel BF (cf. Figure 1.2) et on a alors $\hat{r}' = (0,0)$. En considérant de plus l'expression des fonctions $\mathcal{Y}_{\alpha\,l}^{JM}$ donnée par 1.55 et avec :

$$Y_{l\,m_l}(0,0) = \sqrt{\frac{[l]}{4\pi}}\,\delta_{m_l\,0} \tag{1.76}$$

on obtient :

$$\mathcal{Y}_{\alpha\,l}^{J\,\Omega}\left(\hat{r}',\hat{\rho}_1',\hat{\rho}_2'\right) = \sum_{m_1 m_2} C_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2}^{j_{12}\,\Omega}\,C_{j_{12}\,\Omega\,l\,0}^{J\,\Omega}\,Y_{j_1\,m_1}(\hat{\rho}_1')\,Y_{j_2\,m_2}(\hat{\rho}_2')\sqrt{\frac{[l]}{4\pi}} \tag{1.77}$$

où la sommation sur m_{12} a été effectuée en tenant compte du fait que le coefficient de Clebsh–Gordan $C_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2}^{j_3\,m_3}$ est nul si $m_1 + m_2 \neq m_3$. A partir de cette expression et de 1.75, on obtient :

$$\mathcal{Y}_{\alpha\,l}^{JM}\left(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2\right) = \sum_{\Omega}\sqrt{\frac{[l]}{4\pi}}\,C_{j_{12}\,\Omega\,l\,0}^{J\,\Omega}\,D_{\Omega\,M}^{J}(\hat{R})\sum_{m_1 m_2} C_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2}^{j_{12}\,\Omega}\,Y_{j_1\,m_1}(\hat{\rho}_1')\,Y_{j_2\,m_2}(\hat{\rho}_2') \tag{1.78}$$

En identifiant les termes de cette expression avec ceux de 1.74, on trouve pour les fonctions d'onde en BF :

$$\tilde{\mathcal{Y}}_{\alpha\,\Omega}^{JM}\left(\hat{r}',\hat{\rho}_1',\hat{\rho}_2'\right) = D_{\Omega\,M}^{J}(\hat{R})\sum_{m_1 m_2} C_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2}^{j_{12}\,\Omega}\,Y_{j_1\,m_1}(\hat{\rho}_1')\,Y_{j_2\,m_2}(\hat{\rho}_2') \tag{1.79}$$

On renormalise ces fonctions afin de définir une base orthonormale pour les fonctions angulaires. On définit donc les fonctions normées (cf. Annexe A) :

$$\mathcal{Y}_{\alpha\,\Omega}^{JM}\left(\hat{r}',\hat{\rho}_1',\hat{\rho}_2'\right) = \sqrt{\frac{[J]}{4\pi}}\,\tilde{\mathcal{Y}}_{\alpha\,\Omega}^{JM}\left(\hat{r}',\hat{\rho}_1',\hat{\rho}_2'\right) \tag{1.80}$$

pour lesquelles on définit la transformation unitaire :

$$\mathcal{Y}_{\alpha\,l}^{JM}\left(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2\right) = \sum_{\Omega}\sqrt{\frac{[l]}{[J]}}\,C_{j_{12}\,\Omega\,l\,0}^{J\,\Omega}\,\mathcal{Y}_{\alpha\,\Omega}^{JM}\left(\hat{r}',\hat{\rho}_1',\hat{\rho}_2'\right) \tag{1.81}$$

De manière similaire, on montre que la relation unitaire inverse permettant de transformer les fonctions du référentiel SF en des fonctions du référentiel BF est :

$$\mathcal{Y}_{\alpha\,\Omega}^{JM}\left(\hat{r}',\hat{\rho}_1',\hat{\rho}_2'\right) = \sum_{l}\sqrt{\frac{[l]}{[J]}}\,C_{j_{12}\,\Omega\,l\,0}^{J\,\Omega}\,\mathcal{Y}_{\alpha\,l}^{JM}\left(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2\right) \tag{1.82}$$

[5]On définit une rotation du système de coordonnées à partir des angles d'Euler $\vec{R} = (\alpha,\beta,\gamma)$. On effectue tout d'abord une première rotation d'un angle α autour de l'axe $\vec{z}$ du repère $(\vec{x},\vec{y},\vec{z})$. Le nouveau référentiel est $(\vec{x}_1,\vec{y}_1,\vec{z}_1)$. On applique ensuite une seconde rotation d'angle β par rapport au vecteur $\vec{y}_1$ et le référentiel obtenu est noté $(\vec{x}_2,\vec{y}_2,\vec{z}_2)$. Enfin, le référentiel $(\vec{x}\,',\vec{y}\,',\vec{z}\,')$ est obtenu en effectuant une dernière rotation d'angle γ par rapport à l'axe $\vec{z}_2$.

En toute rigueur, il reste à vérifier que cette définition des fonctions d'onde est cohérente avec le choix de $\mathcal{A}^{J\,M}_{\alpha\,\Omega}$, ce dernier facteur devant être égal au produit scalaire des fonctions d'onde en BF et SF. On renvoie aux articles de J.-M. Launay [23; 24] pour une démonstration de ce résultat.

Les transformations 1.81 et 1.82 décrivent les transformations de vecteurs. L'équivalent de 1.82 pour la transformation d'éléments de matrice est [22] :

$$\mathcal{M}^{J}_{\alpha'\,\Omega'\,;\,\alpha\,\Omega} = \sum_{l\,l'} \frac{[ll']^{\frac{1}{2}}}{[J]} C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l\,0}\, C^{J\,\Omega'}_{j'_{12}\,\Omega'\,l'\,0}\, \mathcal{M}^{J}_{\alpha'\,l'\,;\,\alpha\,l} \tag{1.83}$$

1.3.2 Parité des fonctions angulaires

Afin de définir les fonctions d'onde, on est amené à considérer les symétries du système physique. Dans le cas d'une collision, le système doit être invariant par rapport à un renversement du système d'axes ce qui implique que les fonctions d'onde doivent être fonctions propres de l'opérateur parité $\Pi : \vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. Ceci est vérifié pour les fonctions d'onde en SF. En effet, à partir de la relation [34] :

$$\Pi\, Y_{L\,M}\,(\theta,\phi) = Y_{L\,M}\,(\pi-\theta,\phi+\pi) = (-1)^{L}\, Y_{L\,M}\,(\theta,\phi) \tag{1.84}$$

on obtient aisément que :

$$\Pi\, \mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\,l}\,(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) = (-1)^{\,j_1+j_2+l}\, \mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\,l}\,(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) \tag{1.85}$$

où $\epsilon = (-1)^{\,j_1+j_2+l}$ est la parité de la fonction d'onde. A partir de la relation 1.82, on détermine que l'action sur les fonctions angulaires définies en BF est :

$$\Pi\, \mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\,\Omega}\,\left(\hat{r}',\hat{\rho}'_1,\hat{\rho}'_2\right) = \sum_{l} \sqrt{\frac{[l]}{[J]}}\, C^{J\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l\,0}\,(-1)^{\,j_1+j_2+l}\, \mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\,l}\,(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) \tag{1.86}$$

En utilisant le fait que [34] :

$$C^{j_3\,m_3}_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2} = (-1)^{\,j_1+j_2-j_3}\, C^{j_3-m_3}_{j_1-m_1\,j_2-m_2} \tag{1.87}$$

et à partir de 1.82 et 1.86, on constate que l'action de l'opérateur parité sur les fonctions $\mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\,\Omega}$ est :

$$\begin{aligned} \Pi\, \mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\,\Omega}\,\left(\hat{r}',\hat{\rho}'_1,\hat{\rho}'_2\right) &= (-1)^{\,j_1+j_2+j_{12}-J} \sum_{l} \sqrt{\frac{[l]}{[J]}}\, C^{J-\Omega}_{j_{12}-\Omega\,l\,0}\, \mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\,l}\,(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) \\ &= (-1)^{\,j_1+j_2+j_{12}-J}\, \mathcal{Y}^{JM}_{\alpha-\Omega}\,\left(\hat{r}',\hat{\rho}'_1,\hat{\rho}'_2\right) \end{aligned} \tag{1.88}$$

Les fonctions $\mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\,\Omega}$ ne sont donc pas fonctions propres de l'opérateur parité. On construit alors les fonctions angulaires adaptées en parité, $\mathcal{Y}^{JM\epsilon}_{\alpha\,\Omega}$, suivant (cf. Annexe A) :

$$\mathcal{Y}^{JM\,\epsilon}_{\alpha\,\bar{\Omega}} = \frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{\bar{\Omega}\,0})}} \left(\mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\,\bar{\Omega}} + (-1)^{\,j_1+j_2+j_{12}-J}\,\epsilon\, \mathcal{Y}^{JM}_{\alpha-\bar{\Omega}}\right) \tag{1.89}$$

où $\bar{\Omega} = |\Omega|$ et où $\epsilon = \pm 1$ est la valeur propre de l'opérateur parité associée à la fonction propre $\mathcal{Y}^{JM\,\epsilon}_{\alpha\,\Omega}$. A partir de ces fonctions décrivant le comportement angulaire, on construit les ondes partielles :

$$\Phi^{JM\,\epsilon}_{\alpha\bar{\Omega}}(\vec{r}',\hat{\rho}'_1,\hat{\rho}'_2) = \sum_{\alpha'\,\bar{\Omega}'} \frac{1}{r}\Psi^{J}_{\alpha'\bar{\Omega}';\,\alpha\,\bar{\Omega}}(r)\, \mathcal{Y}^{JM\,\epsilon}_{\alpha'\,\bar{\Omega}'}(\hat{r}',\hat{\rho}'_1,\hat{\rho}'_2) \tag{1.90}$$

1.3.3 Equation différentielle du mouvement radial

L'Hamiltonien dans le référentiel BF est obtenu à partir de son expression en SF (cf. éq. 1.27), par une rotation du système de coordonnées. En travaillant avec les opérateurs, cette transformation s'exprime suivant : $\mathcal{H}_{BF} = \mathcal{R}^{-1}\,\mathcal{H}_{SF}\,\mathcal{R}$, où $\mathcal{H}_{SF}$ est donné par 1.27 et où $\mathcal{R}$ est l'opérateur décrivant la rotation. On montre alors que lors de cette transformation [27], l'expression de $\mathcal{H}_{BF}$ est similaire à celle de $\mathcal{H}_{SF}$, la différence étant que les expressions des opérateurs sont définies en fonction des angles exprimés par rapport aux axes du référentiel BF. Dans le cas du référentiel BF, il faut alors considérer avec prudence la partie centrifuge de l'Hamiltonien en raison de son action sur les fonctions angulaires : en effet, ces fonctions ne sont alors plus fonctions propres de l'opérateur $\hat{l}^2$. L'action de cet opérateur sur les fonctions $\mathcal{Y}^{JM\,\epsilon}_{\alpha\,\bar{\Omega}}$ est calculée en décomposant $\hat{l}^2$ suivant [35] :

$$\hat{l}^2 = (\hat{J} - \hat{j}_{12})^2 = \hat{J}^2 + \hat{j}_{12}^2 - 2\,\hat{j}_{12z'}\hat{J}_{z'} - \left(\hat{J}^+\hat{j}_{12}^- + \hat{J}^-\hat{j}_{12}^+\right) \tag{1.91}$$

A partir de cette relation, on détermine que les éléments de matrice sont, dans la notation de Dirac (cf. Annexe A) :

$$\begin{aligned}
\left\langle j_{12}\,\bar{\Omega}\,JM\epsilon \middle| \left[\hat{J}^+\hat{j}_{12}^- + \hat{J}^-\hat{j}_{12}^+\right] \middle| j_{12}\,\bar{\Omega}-1\,JM\epsilon \right\rangle &= \hbar^2\sqrt{1+\delta_{\bar{\Omega}\,1}}\,\alpha^-_{J\bar{\Omega}}\,\alpha^-_{j_{12}\bar{\Omega}} \\
\left\langle j_{12}\,\bar{\Omega}\,JM\epsilon \middle| \left[\hat{J}^+\hat{j}_{12}^- + \hat{J}^-\hat{j}_{12}^+\right] \middle| j_{12}\,\bar{\Omega}+1\,JM\epsilon \right\rangle &= \hbar^2\sqrt{1+\delta_{\bar{\Omega}\,0}}\,\alpha^+_{J\bar{\Omega}}\,\alpha^+_{j_{12}\bar{\Omega}} \\
\left\langle j_{12}\,\bar{\Omega}\,JM\epsilon \middle| \left[\hat{J}^2 + \hat{j}_{12}^2 - 2\hat{j}_{12z'}\hat{J}_{z'}\right] \middle| j_{12}\,\bar{\Omega}\,JM\epsilon \right\rangle &= \hbar^2\left[J(J+1) + j_{12}(j_{12}+1) - \bar{\Omega}^2\right]
\end{aligned} \tag{1.92}$$

Afin de déterminer l'équation décrivant le comportement radial, on utilise une procédure similaire à ce qui a été présenté pour le référentiel SF à la section 1.2.2. En utilisant les expressions précédentes décrivant l'action du moment orbital, on obtient :

$$\begin{aligned}
&\int \mathrm{d}\hat{r}'\,\mathrm{d}\hat{\rho}_1'\,\mathrm{d}\hat{\rho}_2'\,\mathcal{Y}^{JM\epsilon\,*}_{\alpha''\,\bar{\Omega}''}\,\hat{\mathcal{H}}\,\Phi^{JM\,\epsilon}_{\alpha\,\bar{\Omega}} \\
= &\int \mathrm{d}\hat{r}'\,\mathrm{d}\hat{\rho}_1'\,\mathrm{d}\hat{\rho}_2'\,\mathcal{Y}^{JM\epsilon\,*}_{\alpha''\,\bar{\Omega}''}\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\hat{l}^2}{2\mu r^2} + \frac{\hat{j}_1^2}{2I_1} + \frac{\hat{j}_2^2}{2I_2} + \hat{V}_{int}\right]\sum_{\alpha'\bar{\Omega}'}\frac{1}{r}\Psi^J_{\alpha'\bar{\Omega}';\,\alpha\,\bar{\Omega}}\,\mathcal{Y}^{JM\epsilon}_{\alpha'\bar{\Omega}'} \\
= &\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{j_1''(j_1''+1)}{2I_1} + \frac{j_2''(j_2''+1)}{2I_2} + \frac{\hbar^2[J(J+1) + j_{12}''(j_{12}''+1) - \bar{\Omega}''^2]}{2\mu r^2}\right]\frac{\Psi^J_{\alpha''\bar{\Omega}'';\alpha\bar{\Omega}}}{r} \\
&-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left[\sqrt{1+\delta_{\bar{\Omega}''\,1}}\,\alpha^-_{J\,\bar{\Omega}''}\,\alpha^-_{j_{12}''\,\bar{\Omega}''}\frac{\Psi^J_{\alpha''\,\bar{\Omega}''-1;\,\alpha\,\bar{\Omega}}}{r} + \sqrt{1+\delta_{\bar{\Omega}''\,0}}\,\alpha^+_{J\,\bar{\Omega}''}\,\alpha^+_{j_{12}\,\bar{\Omega}''}\frac{\Psi^J_{\alpha''\,\bar{\Omega}''+1;\,\alpha\,\bar{\Omega}}}{r}\right] \\
&+\sum_{\alpha'\bar{\Omega}'}\int \mathrm{d}\hat{r}'\,\mathrm{d}\hat{\rho}_1'\,\mathrm{d}\hat{\rho}_2'\left\{\mathcal{Y}^{JM\epsilon\,*}_{\alpha''\,\bar{\Omega}''}\,\hat{V}_{int}\,\mathcal{Y}^{JM\epsilon}_{\alpha'\,\bar{\Omega}'}\right\}\frac{\Psi^J_{\alpha'\bar{\Omega}';\,\alpha\,\bar{\Omega}}}{r}
\end{aligned} \tag{1.93}$$

Finalement, en définissant les éléments de matrice du potentiel suivant :

$$\left\langle \alpha''\,\Omega'';\,J\,\epsilon\,|U|\,\alpha'\,\Omega';\,J\,\epsilon\right\rangle = \frac{2\mu}{\hbar^2}\int \mathcal{Y}^{JM\epsilon\,*}_{\alpha''\,\Omega''}(\hat{r}',\hat{\rho}_1',\hat{\rho}_2')\,\hat{V}_{int}\,\mathcal{Y}^{JM\epsilon}_{\alpha'\,\Omega'}(\hat{r}',\hat{\rho}_1',\hat{\rho}_2')\,\mathrm{d}\hat{r}'\,\mathrm{d}\hat{\rho}_1'\,\mathrm{d}\hat{\rho}_2' \tag{1.94}$$

et en utilisant la définition 1.36 du nombre d'onde $k_{j_1\,j_2}$, on obtient l'équation décrivant le mouvement radial :

$$\begin{aligned}
&\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + k_{j_1''\,j_2''} - \frac{J(J+1) + j_{12}''(j_{12}''+1) - \bar{\Omega}''^2}{r^2}\right]\Psi^J_{\alpha''\,\bar{\Omega}'';\alpha\,\bar{\Omega}} \\
= &\sum_{\alpha'\,\bar{\Omega}'}\left\langle \alpha''\Omega'';\,J\,\epsilon\,|U|\,\alpha'\Omega';\,J\,\epsilon\right\rangle\Psi^J_{\alpha'\bar{\Omega}';\,\alpha\,\bar{\Omega}} \\
- &\frac{1}{r^2}\left[\sqrt{1+\delta_{\bar{\Omega}''\,1}}\,\alpha^-_{J\,\bar{\Omega}''}\,\alpha^-_{j_{12}''\,\bar{\Omega}''}\Psi^J_{\alpha''\bar{\Omega}''-1\,;\,\alpha\,\bar{\Omega}} + \sqrt{1+\delta_{\bar{\Omega}''\,0}}\,\alpha^+_{J\,\bar{\Omega}''}\,\alpha^+_{j_{12}\,\bar{\Omega}''}\Psi^J_{\alpha''\bar{\Omega}''+1\,;\,\alpha\,\bar{\Omega}}\right]
\end{aligned} \tag{1.95}$$

Dans cette dernière expression, on voit que plusieurs états initiaux (c.-à-d. les états indexés suivant $\Omega'' \pm 1$ et Ω'') sont couplés par l'intermédiaire du terme centrifuge. Ceci provient du fait qu'en choisissant de travailler dans un référentiel "tournant", on fait alors apparaître explicitement les effets dus à la force de Coriolis. Dans la suite, on nommera les termes pour lesquels les fonctions d'onde dans l'expression 1.95 sont indexés suivant $\Omega'' - 1$ et $\Omega'' + 1$ les *termes de Coriolis*.

Termes de couplage du potentiel

Afin de déterminer les éléments de couplage du potentiel en BF, on utilise leur expression en SF (cf. éq. 1.40) et le fait qu'il existe une transformation unitaire reliant les deux référentiels, soit :

$$\mathcal{M}^{J\,\epsilon}_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega} = \frac{2}{1+\delta_{\Omega\,0}} \sum_{l\,l'} \frac{[ll']^{\frac{1}{2}}}{[J]} C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l\,0}\, C^{J\,\Omega'}_{j'_{12}\,\Omega'\,l'\,0}\, \mathcal{M}^{J}_{\alpha'l';\,\alpha\,l} \tag{1.96}$$

Cette transformation est équivalente à la transformation 1.83 pour le cas des fonctions adaptées en parité (cf. Annexe A). Finalement, on obtient que les termes de couplage en BF s'expriment (cf. Annexe B) :

$$\begin{aligned}\mathcal{M}^{J\,\epsilon}_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega} = {} & \frac{2}{1+\delta_{\Omega\,0}} \frac{\delta_{\Omega\,\Omega'}}{(4\pi)^{\frac{3}{2}}} \sum_{L_1\,L_2\,L} A_{L_1\,L_2\,L}\,(r)\,(-1)^{j'_1+j'_2-j'_{12}+\Omega'}\,[j_1 j'_1 j_2 j'_2 j_{12} j'_{12} L_1 L_2]^{\frac{1}{2}}\,[L] \\ & \times \begin{pmatrix} j'_1 & L_1 & j_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j'_2 & L_2 & j_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j'_{12} & L & j_{12} \\ -\Omega' & 0 & \Omega' \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} j_{12} & j_2 & j_1 \\ j'_{12} & j'_2 & j'_1 \\ L & L_2 & L_1 \end{Bmatrix}\end{aligned} \tag{1.97}$$

On constate que ces éléments sont diagonaux par rapport à Ω, ce qui implique que dans l'équation 1.95, les fonctions d'onde correspondant à différentes valeurs de Ω sont couplées uniquement par l'intermédiaire des termes de Coriolis.

1.3.4 Conditions aux limites

Afin de résoudre l'équation différentielle 1.95, il est nécessaire de contraindre les solutions en posant les formes asymptotiques des fonctions radiales. En pratique, les conditions aux limites doivent être posées pour les fonctions adaptées en parité $\mathcal{Y}^{JM\epsilon}_{\alpha\,\bar{\Omega}}$. Dans la suite, la méthode permettant d'obtenir le comportement asymptotique est présentée en considérant les fonctions $\mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\,\bar{\Omega}}$ afin de simplifier la résolution, le comportement des fonctions $\mathcal{Y}^{JM\epsilon}_{\alpha\,\bar{\Omega}}$ pouvant être obtenu en procédant de la même manière.

Afin de déterminer les conditions asymptotiques en BF, on se base sur les conditions asymptotiques définies en SF et sur la relation unitaire reliant les deux référentiels. Cette approche présente l'avantage de ne pas avoir à imposer le comportement asymptotique des fonctions radiales dans le référentiel BF : il est en effet plus délicat de les poser du fait que le référentiel est "tournant". La méthode présentée par la suite est décrite par Choi [9] et est re–développée dans le cas présent pour les collisions entre deux molécules linéaires.

A partir de la transformation 1.81, on écrit la fonction d'onde totale en SF, définie par les relations 1.55, 1.56 et 1.57, sous la forme :

$$\Gamma_{j_1 m_1,\,j_2 m_2}(\vec{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) = \sum_{j_{12}\,l\,J\,M} \sum_{\alpha' l'\,\Omega'} A^{j_{12}\,l\,J\,M}_{j_1 m_1,\,j_2 m_2} \frac{\Psi^{J}_{\alpha' l';\,\alpha\,l}(r)}{r} \sqrt{\frac{[l']}{[J]}}\, C^{J\Omega'}_{j'_{12}\,\Omega'\,l'\,0}\, \mathcal{Y}^{JM}_{\alpha'\,\Omega'}\left(\hat{r}',\hat{\rho}'_1,\hat{\rho}'_2\right) \tag{1.98}$$

On transforme ensuite cette relation, en utilisant le fait que :

$$\sum_{\Omega} C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l\,0}\, C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l'\,0} = \frac{[J]}{[ll']^{\frac{1}{2}}}\,\delta_{ll'} \tag{1.99}$$

et à partir de l'expression 1.62 définissant les coefficients $A^{j_{12}\,l\,J\,M}_{j_1 m_1,\,j_2 m_2}$, on réécrit 1.98 suivant :

$$\begin{aligned}
\Gamma_{j_1 m_1,\,j_2 m_2}(\vec{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) &= \sum_{j_{12}\,l\,J\,M}\sum_{\alpha'\,l'\,\Omega'} \frac{i\sqrt{\pi}}{k_\alpha}\frac{[ll']^{\frac{1}{2}}}{[J]^{\frac{1}{2}}}\, C^{j_{12}\,m_1+m_2}_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2}\, C^{J\,M}_{j_{12}\,m_1+m_2\,l\,0} \\
&\times C^{J\,\Omega'}_{j'_{12}\,\Omega'\,l'\,0}\,\mathcal{Y}^{J\,M}_{\alpha'\,\Omega'}\left(\hat{r}',\hat{\rho}'_1,\hat{\rho}'_2\right)\left\{\sum_{l''}(-1)^{l''}\frac{\Psi^J_{\alpha' l';\,\alpha l''}(r)}{r}\,\delta_{l\,l''}\right\} \\
&= \sum_{j_{12}\,l\,J\,M}\sum_{\alpha'\,l'\,l''}\sum_{\Omega\,\Omega'} \frac{i\sqrt{\pi}}{k_\alpha}\frac{[ll']^{\frac{1}{2}}}{[J]^{\frac{1}{2}}}\, C^{j_{12}\,m_1+m_2}_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2}\, C^{J\,M}_{j_{12}\,m_1+m_2\,l\,0} \\
&\times C^{J\,\Omega'}_{j'_{12}\,\Omega'\,l'\,0}\,\mathcal{Y}^{J\,M}_{\alpha'\,\Omega'}\left(\hat{r}',\hat{\rho}'_1,\hat{\rho}'_2\right)\left\{(-1)^{l''}\frac{\Psi^J_{\alpha' l';\,\alpha l''}(r)}{r}\, C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l\,0} C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l''\,0}\frac{[ll'']^{\frac{1}{2}}}{[J]}\right\} \\
&= \sum_{j_{12}\,J\,M}\sum_{\alpha'\,\Omega\,\Omega'} \frac{i\sqrt{\pi}}{k_\alpha[J]^{\frac{1}{2}}}\left\{\sum_{l'l''}(-1)^{l''}\frac{[l'l'']^{\frac{1}{2}}}{[J]}\frac{\Psi^J_{\alpha' l';\,\alpha l''}(r)}{r}\, C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l''\,0}\, C^{J\,\Omega'}_{j'_{12}\,\Omega'\,l'\,0}\right\} \\
&\times \left\{\sum_{l}[l]\, C^{J\,M}_{j_{12}\,m_1+m_2\,l\,0}\, C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l\,0}\right\} C^{j_{12}\,m_1+m_2}_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2}\,\mathcal{Y}^{J\,M}_{\alpha'\,\Omega'}\left(\hat{r}',\hat{\rho}'_1,\hat{\rho}'_2\right)
\end{aligned} \tag{1.100}$$

Afin de simplifier cette dernière expression, on utilise la relation [34] :

$$\sum_{c\gamma}[c]\, C^{b\,\beta}_{a\,\alpha\,c\,\gamma}\, C^{b\,\beta'}_{a\,\alpha'\,c\,\gamma} = [b]\,\delta_{\alpha\,\alpha'}\,\delta_{\beta\,\beta'} \tag{1.101}$$

L'expression 1.100 est ensuite réécrite en remarquant que l'on a :

$$\sum_{l}[l]\, C^{J\,M}_{j_{12}\,m_1+m_2\,l\,0}\, C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l\,0} = \sum_{l\,m_l}[l]\, C^{J\,M}_{j_{12}\,m_1+m_2\,l\,m_l}\, C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l\,m_l} = [J]\,\delta_{\Omega\,m_1+m_2}\,\delta_{M\,\Omega} \tag{1.102}$$

ce qui donne pour 1.100 :

$$\begin{aligned}
&\Gamma_{j_1 m_1,\,j_2 m_2}(\vec{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) \\
&= \sum_{j_{12}\,J\,M}\sum_{\alpha'\,\Omega\,\Omega'} \frac{i\sqrt{\pi}}{k_\alpha}[J]^{\frac{1}{2}}\,\delta_{\Omega\,m_1+m_2}\,\delta_{M\,\Omega}\, C^{j_{12}\,m_1+m_2}_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2}\frac{\Psi^J_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega}(r)}{r}\mathcal{Y}^{J\,M}_{\alpha'\,\Omega'}\left(\hat{r}',\hat{\rho}'_1,\hat{\rho}'_2\right)
\end{aligned} \tag{1.103}$$

où l'on a utilisé la relation 1.83 pour écrire les fonctions radiales dans le référentiel BF. Celles–ci sont alors données par :

$$\Psi^J_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega}(r) = \sum_{l'l''}(-1)^{l''}\frac{[l'l'']^{\frac{1}{2}}}{[J]}\Psi^J_{\alpha' l';\,\alpha\,l''}(r)\, C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l''\,0}\, C^{J\,\Omega'}_{j'_{12}\,\Omega'\,l'\,0} \tag{1.104}$$

Cette expression permet de définir le comportement asymptotique de la fonction radiale en BF à partir des conditions asymptotiques posées dans le référentiel SF et données par l'expression 1.58 :

$$\begin{aligned}
&\Psi^J_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega}(r) \underset{r\to\infty}{\sim} \\
&\sum_{l'l''}(-1)^{l''}\frac{[l'l'']^{\frac{1}{2}}}{[J]} C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l''\,0}\, C^{J\,\Omega'}_{j'_{12}\,\Omega'\,l'\,0}\left[\delta_{\alpha\,\alpha'}\,\delta_{l''l'}\,\mathrm{e}^{-ik_\alpha r} - i^{-l''-l'}\sqrt{\frac{k_\alpha}{k_{\alpha'}}}S^J_{\alpha' l';\,\alpha\,l''}\,\mathrm{e}^{ik_{\alpha'}r}\right]
\end{aligned} \tag{1.105}$$

En utilisant à nouveau la relation 1.101, on voit que :

$$\begin{aligned}\sum_{l'}(-1)^{l'}[l']C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l'\,0}\,C^{J\,\Omega'}_{j_{12}\,\Omega'\,l'\,0} &= \sum_{l'\,m_{l'}}(-1)^{l'}[l']C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l'\,-m_{l'}}\,C^{J\,\Omega'}_{j_{12}\,\Omega'\,l'\,m_{l'}}\\ &= \sum_{l'\,m_{l'}}(-1)^{j_{12}-J}[l']C^{J\,-\Omega}_{j_{12}\,-\Omega\,l'\,m_{l'}}\,C^{J\,\Omega'}_{j_{12}\,\Omega'\,l'\,m_{l'}}\\ &= (-1)^{J-j_{12}}\,[J]\,\delta_{\Omega\,-\Omega'} = (-1)^{J+j_{12}}\,[J]\,\delta_{\Omega\,-\Omega'} \qquad (1.106)\end{aligned}$$

où il a été fait usage du fait que j_{12} est entier afin de réécrire la phase. A partir de cette expression, on obtient pour le comportement asymptotique des fonctions d'onde radiales donné par 1.105 en BF :

$$\begin{aligned}\Psi^J_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega}(r) &\underset{r\to\infty}{\sim} (-1)^{J+j'_{12}}\,\delta_{\Omega\,-\Omega'}\,\delta_{\alpha\,\alpha'}\mathrm{e}^{-ik_\alpha r} - \sqrt{\frac{k_\alpha}{k_{\alpha'}}}\,S^J_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega}\mathrm{e}^{ik_{\alpha'}r} \qquad (1.107)\\ &= i^{J+j'_{12}}\left[\delta_{\Omega\,-\Omega'}\,\delta_{\alpha\,\alpha'}\mathrm{e}^{-i[k_\alpha r-(J+j_{12})\frac{\pi}{2}]} - \sqrt{\frac{k_\alpha}{k_{\alpha'}}}\,S^J_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega}\mathrm{e}^{i[k_{\alpha'}r-(J+j'_{12})\frac{\pi}{2}]}\right]\end{aligned}$$

avec les éléments de la matrice de diffusion définis suivant :

$$S^J_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega} = \sum_{ll'} i^{l-l'}\,\frac{[ll']^{\frac{1}{2}}}{[J]}C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l\,0}\,C^{J\,\Omega'}_{j'_{12}\,\Omega'\,l'\,0}\,S^J_{\alpha'l';\,\alpha\,l} \qquad (1.108)$$

On remarquera que dans l'expression 1.107, le coefficient $i^{J+j'_{12}}$ a été factorisé afin de permettre la comparaison avec le choix des conditions aux limites de Pack [28]. Ceci permet en effet de mettre en avant le fait que les éléments de la matrice de diffusion diffèrent de ceux définis par Pack par un facteur de phase, ce qui se répercute ensuite dans l'expression de l'amplitude de diffusion. L'influence de cette différence de phase sera discutée par la suite.

A partir des conditions asymptotiques données par 1.107, on obtient le comportement asymptotique de la fonction d'onde totale donnée par 1.103 :

$$\begin{aligned}&\Gamma_{j_1\,m_1,j_2\,m_2}(\vec{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) \qquad (1.109)\\ &\underset{r\to\infty}{\sim}\sum_{j_{12}JM}\sum_{\alpha'\,\Omega\,\Omega'}\frac{i\sqrt{\pi}}{k_\alpha}[J]^{\frac{1}{2}}\,\delta_{\Omega\,m_1+m_2}\,\delta_{M\,\Omega}\,C^{j_{12}\,m_1+m_2}_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2}\\ &\times\left[(-1)^{J+j_{12}}\,\delta_{\Omega\,-\Omega'}\,\delta_{\alpha\,\alpha'}\frac{\mathrm{e}^{-ik_\alpha r}}{r} - \sqrt{\frac{k_\alpha}{k_{\alpha'}}}\,S^J_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega}\frac{\mathrm{e}^{ik_{\alpha'}r}}{r}\right]\mathcal{Y}^{J\,M}_{\alpha'\,\Omega'}\left(\hat{r}',\hat{\rho}'_1,\hat{\rho}'_2\right)\end{aligned}$$

Afin de déterminer l'expression de l'amplitude de diffusion, il est nécessaire de faire apparaître dans l'équation 1.109 les termes définissant l'onde incidente. On utilise pour cela la relation 1.60 la

définissant en SF, ainsi que la transformation unitaire 1.81 pour obtenir :

$$
\begin{aligned}
&\mathrm{e}^{ik_\alpha z}\, Y_{j_1\, m_1}(\hat\rho_1)\, Y_{j_2\, m_2}(\hat\rho_2) \qquad (1.110)\\
&\underset{r\to\infty}{\sim} \frac{\sqrt{\pi}}{ik_\alpha r} \sum_{J M\, j_{12}\, l\, \Omega} [l]^{\frac{1}{2}} \left[\mathrm{e}^{ik_\alpha r} - (-1)^l \mathrm{e}^{-ik_\alpha r}\right] C^{j_{12}\, m_1+m_2}_{j_1\, m_1\, j_2\, m_2}\, C^{J\, M}_{j_{12}\, m_1+m_2\, l\, 0}\\
&\quad \times \sqrt{\frac{[l]}{[J]}}\, C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\, l\, 0}\, \mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\,\Omega}\left(\hat r', \hat\rho_1', \hat\rho_2'\right)\\
&= \frac{\sqrt{\pi}}{ik_\alpha [J]^{\frac{1}{2}}} \left\{ \left[\sum_{J M\, j_{12}\, l\, \Omega} [l] C^{j_{12}\, m_1+m_2}_{j_1\, m_1\, j_2\, m_2}\, C^{J\, M}_{j_{12}\, m_1+m_2\, l\, 0}\, C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\, l\, 0}\, \mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\,\Omega}\left(\hat r', \hat\rho_1', \hat\rho_2'\right) \right] \frac{\mathrm{e}^{ik_\alpha r}}{r}\right.\\
&\quad \left. - \underbrace{\left[\sum_{J M\, j_{12}\, l\, \Omega} [l] (-1)^l C^{j_{12}\, m_1+m_2}_{j_1\, m_1\, j_2\, m_2} C^{J\, M}_{j_{12}\, m_1+m_2\, l\, 0}\, C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\, l\, 0}\, \mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\,\Omega}\left(\hat r', \hat\rho_1', \hat\rho_2'\right) \right]}_{\sum_{J M\, j_{12}\, \Omega} C^{j_{12}\, m_1+m_2}_{j_1\, m_1\, j_2\, m_2} (-1)^{J+j_{12}} [J] \delta_{M\, -\Omega}\, \delta_{m_1+m_2\, -\Omega} \mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\,\Omega}\left(\hat r', \hat\rho_1', \hat\rho_2'\right)} \frac{\mathrm{e}^{-ik_\alpha r}}{r} \right\}
\end{aligned}
$$

où la relation 1.101 a été utilisée afin de simplifier le terme en facteur de l'onde convergente (la même simplification est ensuite effectuée pour le terme en facteur de l'onde divergente). En effectuant les sommations adéquates, on identifie facilement les termes en facteur de l'onde convergente entre l'équation 1.109 et l'équation 1.110. Ceci permet de réécrire 1.109 sous la forme :

$$
\begin{aligned}
&\Gamma_{j_1 m_1,\, j_2 m_2}(\vec r, \hat\rho_1, \hat\rho_2) - \mathrm{e}^{ik_\alpha z}\, Y_{j_1\, m_1}(\hat\rho_1)\, Y_{j_2\, m_2}(\hat\rho_2) \underset{r\to\infty}{\sim} \sum_{j_{12}\, J\, M\, \Omega} \frac{\sqrt{\pi}}{ik_\alpha} [J]^{\frac{1}{2}}\, \delta_{\Omega\, m_1+m_2}\, \delta_{M\,\Omega}\, C^{j_{12}\, m_1+m_2}_{j_1\, m_1\, j_2\, m_2}\\
&\quad \times \left[\sum_{\alpha'\,\Omega'} \sqrt{\frac{k_\alpha}{k_{\alpha'}}}\, S^J_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega}\, \mathcal{Y}^{J\,M}_{\alpha'\,\Omega'}\left(\hat r', \hat\rho_1', \hat\rho_2'\right) \frac{\mathrm{e}^{ik_{\alpha'} r}}{r} - \mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\,\Omega}\left(\hat r', \hat\rho_1', \hat\rho_2'\right) \frac{\mathrm{e}^{ik_\alpha r}}{r} \right]\\
&= \sum_{j_{12}\, J\, M} \sum_{\alpha'\,\Omega\,\Omega'} \sqrt{\frac{\pi}{k_\alpha\, k_{\alpha'}}} [J]^{\frac{1}{2}}\, \delta_{\Omega\, m_1+m_2}\, \delta_{M\,\Omega}\, C^{j_{12}\, m_1+m_2}_{j_1\, m_1\, j_2\, m_2}\, T^J_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega}\, \mathcal{Y}^{JM}_{\alpha'\,\Omega'}\left(\hat r', \hat\rho_1', \hat\rho_2'\right) \frac{\mathrm{e}^{ik_{\alpha'} r}}{r} \qquad (1.111)
\end{aligned}
$$

avec les éléments de la matrice de transition définis suivant :

$$
T^J_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega} = i\left[\delta_{\alpha\,\alpha'}\, \delta_{\Omega\,\Omega'} - S^J_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega}\right] \qquad (1.112)
$$

Finalement, on simplifie 1.111 en effectuant la sommation sur Ω. On transforme de plus la fonction $\mathcal{Y}^{JM}_{\alpha'\,\Omega'}$ au moyen de la transformation unitaire 1.82. On écrit de plus explicitement la fonction angulaire en SF en utilisant 1.55 pour obtenir :

$$
\begin{aligned}
&\Gamma_{j_1\, m_1, j_2\, m_2}(\vec r, \hat\rho_1, \hat\rho_2) - \mathrm{e}^{ik_\alpha z} Y_{j_1, m_1}(\hat\rho_1) Y_{j_2, m_2}(\hat\rho_2) \underset{r\to\infty}{\sim}\\
&\left\{ \sum_{j_{12}\, J\, M} \sum_{j_1' j_2' j_{12}'\, \Omega'} \sqrt{\frac{\pi}{k_\alpha\, k_{\alpha'}}} [J]^{\frac{1}{2}}\, \delta_{M\, m_1+m_2}\, C^{j_{12}\, m_1+m_2}_{j_1\, m_1\, j_2\, m_2}\, T^J_{\alpha'\Omega';\,\alpha\, M}\right.\\
&\left. \times \sum_{l'} \sqrt{\frac{[l']}{[J]}}\, C^{J\Omega'}_{j_{12}'\Omega' l' 0} \sum_{\substack{m_1' m_2'\\ m_{12}' m_{l'}}} C^{j_{12}'\, m_{12}'}_{j_1'\, m_1'\, j_2'\, m_2'} C^{J\, M}_{j_{12}'\, m_{12}'\, l'\, m_{l'}} Y_{j_1' m_1'}(\hat\rho_1) Y_{j_2' m_2'}(\hat\rho_2) Y_{l' m_{l'}}(\hat r) \right\} \frac{\mathrm{e}^{ik_{\alpha'} r}}{r}\\
&= \sum_{\substack{j_1'\, j_2'\\ m_1' m_2'}} f(j_1'\, m_1'\, j_2'\, m_2';\, j_1\, m_1\, j_2\, m_2 | \hat r)\, Y_{j_1' m_1'}(\hat\rho_1)\, Y_{j_2' m_2'}(\hat\rho_2)\, \frac{\mathrm{e}^{ik_{\alpha'} r}}{r}
\end{aligned}
$$

avec l'amplitude de diffusion donnée par :

$$f(j_1' \, m_1' \, j_2' \, m_2' \, ; \, j_1 \, m_1 \, j_2 \, m_2 | \hat{r}) = \sum_{j_{12} \, J \, M} \sum_{j_{12}' \, \Omega'} \sum_{l' m_{12}'} \sqrt{\frac{\pi}{k_\alpha \, k_{\alpha'}}} [l']^{\frac{1}{2}} \; \delta_{M \, m_1 + m_2} \tag{1.113}$$
$$\times \, C^{j_{12} \, m_1 + m_2}_{j_1 \, m_1 \, j_2 \, m_2} \, C^{J \Omega'}_{j_{12}' \Omega' l' \, 0} \, C^{j_{12}' \, m_{12}'}_{j_1' \, m_1' \, j_2' \, m_2'} \, C^{J \, M}_{j_{12}' \, m_{12}' \, l' \, M - m_{12}'} \, T^J_{\alpha' \Omega' ; \, \alpha \, M} \, Y_{l' M - m_{12}'}(\hat{r})$$

Notons que l'amplitude de diffusion décrit la dépendance angulaire des transitions par rapport aux coordonnées du référentiel SF. En revanche, son expression est déterminée par rapport aux éléments de la matrice de transition dans le référentiel BF, obtenus en résolvant le problème dans ce dernier système de coordonnées. Le choix aurait pu être fait d'exprimer l'amplitude de diffusion par rapport aux coordonnées du référentiel BF. Néanmoins, lors d'une expérience, les quantités mesurées sont naturellement définies dans le référentiel SF, et la confrontation aux données expérimentales nécessite donc de repasser dans ce dernier référentiel. Autrement dit, les calculs sont ici effectués en BF mais l'amplitude de diffusion donnée précédemment inclut la transformation vers le référentiel SF ce qui permet de comparer directement les résultats à des données expérimentales.

Comme souligné à la section 1.2.4, on retrouve les résultats pour la collision d'une molécule linéaire et d'un atome sans structure interne en posant $j_2 = 0$. On trouve alors à partir de l'expression précédente :

$$f(j_1' \, m_1' \, ; \, j_1 \, m_1 | \hat{r}) = \sum_{J \, M} \sum_{\Omega' \, l'} \sqrt{\frac{\pi}{k_{j_1} \, k_{j_1'}}} [l']^{\frac{1}{2}} \; \delta_{M \, m_1} \, C^{J \Omega'}_{j_1' \Omega' l' \, 0}$$
$$C^{J \, M}_{j_1' \, m_1' \, l' \, M - m_1'} \, T^J_{j_1' \Omega' ; \, j_1 \, M} \, Y_{l' M - m_1'}(\hat{r}) \tag{1.114}$$

Ce résultat est identique à celui obtenu par Choi [9] et diffère de celui de Pack [28] par un facteur de phase[6]. La présence d'une phase différente provient de la définition de la phase des éléments de la matrice de diffusion. Cette différence a déjà été notée par Choi [10] et Schatz [31] et n'a aucune conséquence sur les propriétés mesurables du système en collision.

1.4 Approximations

La difficulté rencontrée lors de la résolution du système d'équations différentielles 1.38 (ou alternativement du système 1.95) réside dans le fait que les sommations incluent un nombre à priori infini d'états quantiques. Dans la pratique, il est possible de tronquer les sommations à un nombre fini d'états, l'inclusion de l'ensemble des états non énergétiquement accessibles n'étant pas nécessaire à

[6] Dans l'article de Pack, les coefficients de Clebsh–Gordon sont notés dans la convention de Rose. Leur correspondance avec la notation utilisée ici est :

$$C(j_1 \, j_2 \, j \, ; \, m_1 \, m_2 \, m) = C^{j \, m}_{j_1 \, m_1 \, j_2 \, m_2} \tag{1.115}$$

En utilisant la relation :

$$C^{c \, \gamma}_{a \, \alpha \, b \, \beta} = (-1)^{b+\beta} \sqrt{\frac{[c]}{[a]}} C^{a \, \alpha}_{b \, -\beta \, c \, \gamma} \tag{1.116}$$

l'équation (46) de Pack s'écrit, dans la notation actuelle :

$$\bar{f}(j_1' \, m_1' \, ; \, j_1 \, m_1 | \hat{r}) = i^{j_1 - j_1'} \sum_{J \, M} \sum_{\Omega' \, l'} \sqrt{\frac{\pi}{k_{j_1} \, k_{j_1'}}} [l']^{\frac{1}{2}} \; \delta_{M \, m_1} \, C^{J \Omega'}_{j_1' \Omega' l' \, 0}$$
$$C^{J \, M}_{j_1' \, m_1' \, l' \, M - m_1'} \, T^J_{j_1' \Omega' ; \, j_1 \, M} \, Y_{l' M - m_1'}(\hat{r}) \tag{1.117}$$

une bonne description des fonctions radiales. Néanmoins, lorsque l'énergie devient telle que le nombre d'états accessibles est grand, l'inclusion de l'ensemble des états permettant une description correcte des fonctions d'onde rend la résolution numérique prohibitive du point de vue du temps de calcul. En effet, celui–ci évolue comme le cube du nombre de canaux couplés. Pour conserver des temps raisonnables, il est alors nécessaire de réduire la dimension du système d'équations différentielles.

Précédemment, il a été vu que le moment angulaire total $\hat{J}$ constitue une constante du mouvement. Les fonctions d'onde décrivant le système collisionnel doivent donc être construites de telle sorte qu'elles soient fonctions propres de $\hat{J}$. Les moments intermédiaires intervenant dans la définition du moment angulaire total : $\sum_i \hat{J}_i = \hat{J}$, définissent ensuite le nombre d'équations différentielles couplées par le biais du potentiel d'interaction. Le constat simple reliant le nombre d'équations couplées au nombre de moments intermédiaires à considérer, est à l'origine d'une classe d'approximation (approximations *soudaines*) où l'on néglige/approxime l'action de certains des moments intermédiaires.

Dans la suite, on s'intéresse aux collisions atome–diatome, afin d'alléger le formalisme.

1.4.1 Centrifugal Sudden ou Coupled States (CS)

L'équation différentielle 1.95 obtenue dans le référentiel BF pour les collisions diatome–diatome permet d'écrire, par analogie, l'équation correspondant aux collisions atome–diatome. Dans le cas présent, on considère l'équation pour les fonctions d'onde non–adaptées en parité :

$$\begin{aligned}
&\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + k_{j''} - \frac{J(J+1) + j''(j''+1) - \Omega''^2}{r^2}\right] \Psi^J_{j''\Omega'';j\Omega} \\
= &\sum_{j'} \left\langle j''\Omega''; J \,|U|\, j'\Omega''; J \right\rangle \Psi^J_{j'\Omega'';j\Omega} - \frac{1}{r^2}\left[\sqrt{1+\delta_{\Omega''\,1}}\,\alpha^-_{J\Omega''}\,\alpha^-_{j''\Omega''}\Psi^J_{j''\Omega''-1;j\Omega}\right. \\
&\left. + \sqrt{1+\delta_{\Omega''\,0}}\,\alpha^+_{J\Omega''}\,\alpha^+_{j\Omega''}\Psi^J_{j''\Omega''+1;j\Omega}\right]
\end{aligned} \tag{1.118}$$

L'approximation CS, développée simultanément par Pack [28] et McGuire [25], consiste à négliger les termes de Coriolis couplant différentes valeurs de Ω. De plus, on approxime les termes diagonaux en introduisant un pseudo nombre quantique orbital $\bar{l}$. Le système à résoudre s'écrit alors :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + k_{j''} - \frac{\bar{l}(\bar{l}+1)}{r^2}\right] \Psi^{\bar{l}\,\Omega''}_{j';j} = \sum_{j'} \left\langle j''\Omega''; J \,|U|\, j'\Omega''; J \right\rangle \Psi^{\bar{l}\,\Omega''}_{j';j} \tag{1.119}$$

Du fait que l'on ait négligé les termes de Coriolis, il n'existe plus de couplage entre les fonctions d'onde correspondant à différentes valeurs de Ω, ce qui implique que seules les transitions conservant Ω existent. Ceci est à l'origine du nom de la méthode (*"j_z–conserving coupled states"* [25]) et a motivé l'indexation des fonctions d'onde dans l'équation différentielle précédente.

Dans la suite, la méthode permettant d'obtenir l'expression de l'amplitude de diffusion est adaptée de Parker [30] et permet de retrouver de manière simple, à partir des résultats de la section 1.3, les expressions initialement dérivées par Pack [28] et McGuire [25].

Le comportement asymptotique que l'on impose aux fonctions radiales, solutions du système 1.119, est [30] :

$$\Psi^{\bar{l}\,\Omega'}_{j';j} \underset{r\to\infty}{\sim} \delta_{j\,j'}\,\mathrm{e}^{-i[k_j r - \bar{l}\frac{\pi}{2}]} - \sqrt{\frac{k_j}{k_{j'}}}\,S^{\bar{l}\,\Omega'}_{j';j}\,\mathrm{e}^{i[k_{j'} r - \bar{l}\frac{\pi}{2}]} \tag{1.120}$$

Or, il a été vu à la section 1.3.4 que dans le cas d'un traitement Close–Coupling, le comportement asymptotique est donné par (cf. éq. 1.107) :

$$\Psi^J_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega}(r) \underset{r\to\infty}{\sim} \delta_{\Omega\,-\Omega'}\,\delta_{j\,j'}\,\mathrm{e}^{-i[k_j r-(J+j)\frac{\pi}{2}]} - \sqrt{\frac{k_j}{k_{j'}}}\,S^J_{j'\Omega';\,j\,\Omega}\,\mathrm{e}^{i[k_{j'}r-(J+j')\frac{\pi}{2}]} \tag{1.121}$$

On remarquera que l'on choisit, dans le cas présent, une phase différente pour les fonctions d'onde CC par rapport à celle de l'expression 1.107. Comme il a été dit à la section 1.3.4, le choix de la phase n'a aucune conséquence sur la détermination des quantités mesurables expérimentalement. La comparaison des expressions 1.120 et 1.121 permet de voir que les fonctions d'onde en CS vérifient le comportement asymptotique requit des lors que l'on a :

$$\Psi^J_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega}(r) \equiv \Psi^{\bar{l}\Omega'}_{j';\,j}(r) \times \delta_{\Omega\,-\Omega'}\,\mathrm{e}^{\,i(J+j'-\bar{l})\frac{\pi}{2}} \tag{1.122}$$

On notera que cette dernière expression diffère de celle utilisée par Parker [30] où la phase est : $\exp[i(J+j-\bar{l})\pi/2]$. On verra par la suite que le choix correspondant à l'expression 1.122 permet de retrouver les expressions de Pack [28] et McGuire [25] alors que le choix effectué par Parker fait apparaître la phase additionnelle $(-1)^{j-j'}$ dans l'expression de l'amplitude de diffusion.

A partir de cette dernière relation, le parallèle peut être effectué avec les équations précédemment établies dans le référentiel BF dans le cas du traitement CC. A partir des relations précédentes, on détermine le lien entre les éléments de la matrice de diffusion en CS et en CC :

$$S^J_{j'\Omega';\,j\,\Omega} \equiv \delta_{\Omega\,-\Omega'}\,(-1)^{\,J+j'-\bar{l}}\,S^{\bar{l}\Omega'}_{j';\,j} \tag{1.123}$$

Tout d'abord, notons que le lien avec la matrice de diffusion exprimée dans le référentiel SF se déduit de la relation précédente à partir de la relation inverse de 1.108 :

$$\begin{aligned} S^J_{j'l';\,j\,l} &= \sum_{\Omega\,\Omega'} i^{l-l'}\,\frac{[ll']^{\frac{1}{2}}}{[J]}\,C^{J\,\Omega}_{j\,\Omega\,l\,0}\,C^{J\,\Omega'}_{j'\,\Omega'\,l'\,0}\,\left\{\delta_{\Omega\,-\Omega'}\,(-1)^{\,J+j'-\bar{l}}\,S^{\bar{l}\Omega'}_{j';\,j}\right\} \\ &= i^{\,l+l'-2\bar{l}}\sum_{\Omega}\frac{[ll']^{\frac{1}{2}}}{[J]}\,C^{J\,\Omega}_{j\,\Omega\,l\,0}\,C^{J\,\Omega}_{j'\,\Omega\,l'\,0}\,S^{\bar{l}-\Omega}_{j';\,j} \end{aligned} \tag{1.124}$$

Ensuite, à partir de l'expression de la matrice de transition donnée par l'équation 1.112, et de l'amplitude de diffusion CC, donnée par 1.114, on obtient directement que l'amplitude de diffusion en CS s'exprime :

$$\begin{aligned} f(j'\,m';\,j\,m|\hat{r}) &= \sum_J\sum_{\Omega'\,l'} i\,\sqrt{\frac{\pi}{k_j\,k_{j'}}}[l']^{\frac{1}{2}}\,C^{J\,m}_{j'\,m'\,l'\,m-m'} \\ &\times\left[C^{J\,\Omega'}_{j'\,\Omega'\,l'\,0}\,\delta_{j\,j'}\,\delta_{m\,\Omega'} - \delta_{m\,-\Omega'}\,(-1)^{\,J+j'-\bar{l}}\,C^{J\,\Omega'}_{j'\,\Omega'\,l'\,0}\,S^{\bar{l}\Omega'}_{j';\,j}\right]Y_{l'm-m'}(\hat{r}) \\ &= \sum_{J\,l'} i\,\sqrt{\frac{\pi}{k_j\,k_{j'}}}[l']^{\frac{1}{2}}C^{J\,m}_{j'\,m'\,l'\,m-m'}C^{J\,m}_{j'\,m\,l'\,0}\,\left[\delta_{j\,j'} - (-1)^{\,l'-\bar{l}}\,S^{\bar{l}-m}_{j';\,j}\right]Y_{l'\,m-m'}(\hat{r}) \end{aligned} \tag{1.125}$$

Il est possible de simplifier cette expression si l'on choisit $\bar{l}$ indépendamment de J. Dans ce cas, les éléments de la matrice de diffusion ne dépendent plus de J et, on obtient :

$$\begin{aligned} &f(j'\,m';\,j\,m|\hat{r}) \\ &= \sum_{l'} i\,\sqrt{\frac{\pi}{k_j\,k_{j'}}}[l']^{\frac{1}{2}}\left\{\sum_{J\,m''} C^{J\,m''}_{j'\,m'\,l'\,m-m'}\,C^{J\,m''}_{j'\,m\,l'\,0}\right\}\left[\delta_{j\,j'} - (-1)^{\,l'-\bar{l}}\,S^{\bar{l}-m}_{j';\,j}\right]Y_{l'm-m'}(\hat{r}) \\ &= \sum_{l'}\frac{i\,\delta_{m\,m'}}{2\sqrt{k_j\,k_{j'}}}[l']\left[\delta_{j\,j'} - (-1)^{\,l'-\bar{l}}\,S^{\bar{l}-m}_{j';\,j}\right]P_{l'}(\cos\theta) \end{aligned} \tag{1.126}$$

où nous avons utilisé la relation reliant les harmoniques sphériques aux polynômes de Legendre : $Y_{l0}(\theta,\phi) = \sqrt{[l]/4\pi}\, P_l(\cos\theta)$. Notons de plus que les éléments de la matrice de diffusion $S^{\bar{l}\Omega}_{j';j}$ dépendent uniquement de la magnitude de Ω et non de son signe [30]. Ceci permet de voir que, dans le cas particulier où l'on choisit : $\bar{l} = l'$, l'expression 1.126 est identique à celle initialement déterminée par McGuire [25]. Il est de plus important de remarquer que le choix de $\bar{l}$ est totalement arbitraire. Dans le cas où l'on choisit $\bar{l} = J$, il faut alors utiliser l'expression 1.126 afin de calculer l'amplitude de diffusion. Ce choix correspond à celui effectué par Pack [28]. Notons cependant que le choix de $\bar{l}$ influence de manière significative les résultats et qu'identifier $\bar{l} = l'$ présente de nombreux avantages et amène à de meilleurs résultats par comparaison aux résultats CC (voir par exemple les discussions détaillées de Parker [29; 30]). De plus, comme il a été montré par Khare [18], le choix $\bar{l} = l'$ présente le principal avantage de rendre équivalentes les formulations de l'approximation CS entre les référentiels SF et BF : le système d'équations différentielles, les conditions aux limites et l'expression de l'amplitude de diffusion sont alors identiques dans les deux référentiels. Autrement dit, ce choix revient à "oublier" dans le développement précédemment effectué que l'on se situe dans le référentiel BF, que l'on assimile alors au référentiel SF.

1.4.2 Energy Sudden (ES)

Secrest [32] et Khare [19] ont développé le formalisme dans lequel on néglige l'action des moments internes des molécules. Dans cette approximation et dans le référentiel SF, on écrit tout d'abord l'Hamiltonien en remplaçant le moment $\hat{\jmath}$ par le scalaire $\bar{\jmath}$ suivant :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\hat{l}^2}{2\mu r^2} + \frac{\hbar^2\,\bar{\jmath}(\bar{\jmath}+1)}{2I} + \hat{V}_{int}(\hat{\rho},\vec{r}) \tag{1.127}$$

Les ondes partielles solutions de cette équation sont alors indépendantes des états de la molécule et les équations ne sont plus couplées que par l'intermédiaire du moment orbital. On construit donc les ondes partielles :

$$\Phi_{l\,m_l}(\vec{r},\hat{\rho}) = \sum_{l'\,m_{l'}} \frac{1}{r}\,\Psi_{l'\,m_{l'}\,;\,l\,m_l}(r,\hat{\rho})\,Y_{l\,m_l}(\hat{r}) \tag{1.128}$$

où, comme on le verra par la suite, les fonctions radiales dépendent de manière paramétrique des coordonnées internes $\hat{\rho}$ de la molécule. On obtient l'équation décrivant le mouvement radial par une procédure équivalente à celles détaillées dans les sections précédentes (cf. sections 1.2.2 et 1.3.3) : en multipliant à gauche par $Y_{l''\,m_{l''}}(\hat{\rho})$ et en intégrant sur les coordonnées angulaires on obtient :

$$\begin{aligned}&\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2\bar{\jmath}(\bar{\jmath}+1)}{2I} - \frac{l''(l''+1))}{r^2}\right]\Psi_{l''\,m_{l''}\,;\,l\,m_l}(r)\\ &= \sum_{l'\,m_{l'}} \left\langle l''m_{l''}\,|U|\,l'm_{l'}\right\rangle \Psi_{l'\,m_{l'}\,;\,l\,m_l}(r)\end{aligned} \tag{1.129}$$

avec :

$$\begin{aligned}K &= \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E - \frac{\hbar^2\bar{\jmath}(\bar{\jmath}+1)}{2I}\right]\\ \text{et}\qquad \left\langle l''m_{l''}\,|U|\,l'm_{l'}\right\rangle &= \frac{2\,\mu}{\hbar^2}\int Y_{l''\,m_{l''}}(\hat{r})\,\hat{V}_{int}(\vec{r},\hat{\rho})\,Y_{l'\,m_{l'}}(\hat{r})\,\mathrm{d}\,\hat{r}\end{aligned} \tag{1.130}$$

A ce stade, on constate que les éléments de matrice du potentiel dépendent des coordonnées angulaires internes de la molécule (l'intégration n'ayant pas été effectuée sur celles–ci), ce qui montre que l'on a bien une dépendance paramétrique des fonctions radiales par rapport à $\hat{\rho}$.

Le système d'équations différentielles est ensuite résolu en imposant le comportement asymptotique des fonctions radiales [19] :

$$\Psi_{l'\,m_{l'}\,;\,l\,m_l}(r,\hat{\rho}) \underset{r\to\infty}{\sim} \delta_{l\,l'}\,\delta_{m_l\,m_{l'}}\,\mathrm{e}^{-iKr} - i^{-l-l'}\,S_{l'm_{l'};l\,m_l}(\hat{\rho})\,\mathrm{e}^{iKr} \tag{1.131}$$

La fonction d'onde totale est ensuite développée à partir des ondes partielles suivant :

$$\Phi(\vec{r},\hat{\rho}) = \sum_{l\,m_l} A_{l\,m_l}\,\Phi_{l\,m_l}(\vec{r},\hat{\rho}) \tag{1.132}$$

où les coefficients du développement sont déterminés en imposant que la partie incidente soit une onde plane (cf. section 1.2.3) dont le comportement asymptotique est obtenu à partir des expressions 1.49 et 1.50. On obtient alors :

$$\begin{aligned}\Phi(\vec{r},\hat{\rho}) - \mathrm{e}^{iKz} \underset{r\to\infty}{\sim} & \sum_{l\,m_l}\Bigg\{A_{l\,m_l}\sum_{l'\,m_{l'}} Y_{l'\,m_{l'}}(\vec{r})\left[\delta_{l\,l'}\,\delta_{m_l\,m_{l'}}\,\frac{\mathrm{e}^{-iKr}}{r} - i^{-l-l'}\,S_{l'm_{l'}\,;\,l\,m_l}(\hat{\rho})\,\frac{\mathrm{e}^{iKr}}{r}\right] \\ & - \delta_{m_l\,0}\left[\frac{i^l}{2iK}\sqrt{4\pi}[l]^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\mathrm{e}^{iKr}}{r} - (-1)^l\,\frac{\mathrm{e}^{-iKr}}{r}\right)Y_{l\,m_l}(\vec{r})\right]\Bigg\}\end{aligned} \tag{1.133}$$

Le terme en facteur de l'onde convergente devant être nul, on obtient pour les coefficients $A_{l\,m_l}$:

$$A_{l\,m_l} = -\frac{(-1)^l}{2iK}\sqrt{4\pi}\,[l]^{\frac{1}{2}}\,\delta_{m_l\,0} \tag{1.134}$$

ce qui permet de définir l'amplitude de diffusion :

$$f(l'\,m_{l'}\,;\,l\,m_l\,|\,\hat{r},\hat{\rho}) = \frac{1}{K}\sum_{l\,l'\,m_{l'}} i^{l-l'+1}\,\sqrt{\pi}\,[l]^{\frac{1}{2}}\left[\delta_{l\,l'}\,\delta_{m_{l'}\,0} - S_{l'm_{l'}\,;\,l0}(\hat{\rho})\right]\,Y_{l'\,m_{l'}}(\hat{r}) \tag{1.135}$$

Cette expression correspond à l'équation (19) obtenue par Khare [19]. A ce stade, il est nécessaire de réintroduire les états internes de la molécule. Pour cela, on effectue le parallèle entre le système d'équation 1.129 et le système équivalent en Close–Coupling pour lequel on choisit les ondes partielles dans un schéma où les moments $\hat{l}$ et $\hat{\jmath}$ sont non couplés. On définit alors la relation entre les matrices obtenues dans l'approximation ES, développées sur la base $|l\,m_l\rangle$, et les matrices obtenues en CC, développées sur la base $|j\,m_j\,l\,m_l\rangle$. Comme montré par Secrest [32], on obtient :

$$\mathcal{M}_{j'\,m_{j'}\,l'\,m_{l'}\,;\,j\,m_j\,l\,m_l}(\vec{x}) = \int Y^*_{j'\,m_{j'}}(\hat{\rho})\,\mathcal{M}_{l'\,m_{l'}\,;\,l\,m_l}(\vec{x},\hat{\rho})Y_{j\,m_j}(\hat{\rho})\,\mathrm{d}\,\hat{\rho} \tag{1.136}$$

où $\vec{x}$ représente l'ensemble des dépendances autres que les degrés de liberté de la molécule. Cette expression est similaire à l'expression (17) de Khare [19], où elle est alors appliquée aux éléments de la matrice de diffusion. La relation inverse est (éq. (12) de Khare [19]) :

$$\mathcal{M}_{l'\,m_{l'}\,;\,l\,m_l}(\vec{x},\hat{\rho},\hat{\rho}') = \sum_{\substack{j\,m_j\\ j'\,m_{j'}}} Y_{j'\,m_{j'}}(\hat{\rho}')\,\mathcal{M}_{j'\,m_{j'}\,l'\,m_{l'}\,;\,j\,m_j\,l\,m_l}(\vec{x})\,Y_{j\,m_j}(\hat{\rho}) \tag{1.137}$$

On réintroduit ensuite le moment angulaire total J en repassant dans un schéma où les moments $\hat{l}$ et $\hat{\jmath}$ sont couplés. La transformation s'effectue alors en utilisant la transformation (éq. (11) de Khare [19]) :

$$\mathcal{M}_{j'\,m_{j'}\,l'\,m_{l'}\,;\,j\,m_j\,l\,m_l}(\vec{x}) = \sum_{J\,M} C^{J\,M}_{j\,m_j\,l\,m_l}\,C^{J\,M}_{j'\,m_{j'}\,l'\,m_{l'}}\,\mathcal{M}^J_{j'\,l'\,;\,j\,l}(\vec{x}) \tag{1.138}$$

A partir de ces relations, il est démontré par Khare que l'on obtient (cf. éq. A3 de [19]) :

$$\mathcal{M}_{l'\,m_{l'}\,;\,l\,m_l}(\vec{x},\hat{\rho}) = \sum_{j'\,m_{j'}} \sqrt{4\pi}\, C^{l\,m_l}_{j'\,m_{j'}\,l'\,m_{l'}}\, \mathcal{M}^{l}_{j'\,l'\,;\,0\,l}(\vec{x})\, Y_{j'\,m_{j'}}(\hat{\rho}) \tag{1.139}$$

A partir de cette relation que l'on applique aux éléments de la matrice de diffusion, on réexprime l'amplitude de diffusion donnée par l'équation 1.135 en fonction des éléments $S^{l}_{j'l'\,;\,0\,l}$:

$$\begin{aligned} & f(l'\,m_{l'}\,;\,l\,m_l\,|\,\hat{r},\hat{\rho}) \qquad (1.140)\\ &= \frac{1}{K}\sum_{l\,l'} i^{\,l-l'+1}\,\sqrt{\pi}\,[l]^{\frac{1}{2}}\left[\delta_{l\,l'} - \sum_{j'\,m_{j'}} \sqrt{4\pi}\, C^{l\,0}_{j'\,m_{j'}\,l'\,-m_{j'}}\, S^{l}_{j'\,l'\,;\,0\,l}\, Y_{j'\,m_{j'}}(\hat{\rho})\right] Y_{l'\,-m_{j'}}(\hat{r})\\ &= \frac{1}{K}\sum_{l\,l'}\sum_{j'\,m_{j'}} i^{\,l-l'+1}\,\sqrt{\pi}\,[l]^{\frac{1}{2}}\left[\delta_{l\,l'}\,\delta_{j'\,0} - \sqrt{4\pi}\, C^{l\,0}_{j'\,m_{j'}\,l'\,-m_{j'}}\, S^{l}_{j'\,l'\,;\,0\,l}\, Y_{j'\,m_{j'}}(\hat{\rho})\right] Y_{l'\,-m_{j'}}(\hat{r}) \end{aligned}$$

Finalement, en utilisant le fait que $C^{a\,\alpha}_{0\,0\,a\,\alpha} = 1$ et que $Y_{0\,0}(\hat{\rho}) = (4\pi)^{-\frac{1}{2}}$ on obtient :

$$\begin{aligned} & f(l'\,m_{l'}\,;\,l\,m_l\,|\,\hat{r},\hat{\rho})\\ &= \frac{2\pi}{K}\sum_{l\,l'}\sum_{j'\,m_{j'}} i^{\,l-l'}\,[l]^{\frac{1}{2}}\, C^{l\,0}_{j'\,m_{j'}\,l'\,-m_{j'}}\, T^{l}_{j'\,l'\,;\,0\,l}\, Y_{j'\,m_{j'}}(\hat{\rho})\, Y_{l'\,-m_{j'}}(\hat{r}) \end{aligned} \tag{1.141}$$

avec les éléments de la matrice de diffusion définis suivant :

$$T^{J}_{j'\,l'\,;\,j\,l} = i\,\left[\delta_{l\,l'}\,\delta_{j\,j'} - S^{J}_{j'\,l'\,;\,j\,l}\right] \tag{1.142}$$

L'amplitude de diffusion $f(j'\,m_{j'}\,l'\,m_{l'}\,;\,j\,m_j\,l\,m_l\,|\,\hat{r})$ incluant les degrés de liberté interne de la molécule est obtenue en utilisant la relation 1.136, que l'on applique à $f(l'\,m_{l'}\,;\,l\,m_l\,|\,\hat{r},\hat{\rho})$. Donc, en tirant parti du fait que :

$$\int Y_{l_1\,m_1}(\hat{R})\, Y_{l_2\,m_2}(\hat{R})\, Y^{*}_{l_3\,m_3}(\hat{R})\,\mathrm{d}\hat{R} = (4\pi)^{-\frac{1}{2}}\sqrt{\frac{[l_1 l_2]}{[l_3]}}\, C^{l_3\,0}_{l_1\,0\,l_2\,0}\, C^{l_3\,m_3}_{l_1\,m_1\,l_2\,m_2} \tag{1.143}$$

l'expression 1.141 permet d'obtenir :

$$\begin{aligned} & f(j'\,m_{j'}\,l'\,m_{l'}\,;\,j\,m_j\,l\,m_l\,|\,\hat{r})\\ &= \frac{2\pi}{K}\sum_{l\,l'}\sum_{j''\,m_{j''}} i^{\,l-l'}\,[l]^{\frac{1}{2}}\, C^{l\,0}_{j''\,m_{j''}\,l'\,-m_{j''}}\, T^{l}_{j''\,l'\,;\,0\,l}\, Y_{l'\,-m_{j''}}(\hat{r}) \int Y^{*}_{j'\,m_{j'}}(\hat{\rho})\, Y_{j''\,m_{j''}}(\hat{\rho})\, Y_{j\,m_j}(\hat{\rho})\,\mathrm{d}\hat{\rho}\\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{K}\sum_{l\,l'}\sum_{j''\,m_{j''}} i^{\,l-l'}\sqrt{\frac{[l\,j\,j'']}{[j']}}\, C^{l\,0}_{j''\,m_{j''}\,l'\,-m_{j''}}\, C^{j'\,0}_{j\,0\,j''\,0}\, C^{j'\,m_{j'}}_{j\,m_j\,j''\,m_{j''}}\, T^{l}_{j''\,l'\,;\,0\,l}\, Y_{l'\,-m_{j''}}(\hat{r}) \end{aligned} \tag{1.144}$$

Notons que dans cette expression, les nombres d'onde des canaux entrant et sortant sont identiques, ce qui a fait apparaître le coefficient K^{-1}. Or, dans un traitement exact l'amplitude de diffusion est directement influencée par la structure énergétique, le facteur apparaissant étant $(k_j k_{j'})^{-\frac{1}{2}}$. L'amplitude de diffusion écrite précédemment ne rend donc pas compte du fait que la probabilité de transition est grande lorsque l'énergie totale est proche de l'un des niveaux d'énergie de la molécule (pour $E \sim E_j$, $k_j \to 0$). On réintroduit donc arbitrairement le coefficient $(k_j k_{j'})^{-\frac{1}{2}}$ dans la définition de l'amplitude de diffusion.

On constate de plus que dans cette dernière expression, les éléments de la matrice de transition $T^{l}_{j''\,l'\,;\,0\,l}$ sont indépendants de l'état initial de la molécule. Ceci suggère qu'il doit être possible de

factoriser l'expression 1.144. En effet, si l'on considère les transitions depuis le niveau fondamental $j = 0$ pour lesquelles l'amplitude de diffusion est :

$$\begin{aligned} & f(j'\, m_{j'}\, l'\, m_{l'}\, ;\, 0\, 0\, l\, m_l \,|\, \hat{r}) \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{k_0\, k_{j'}}} \sum_{l\, l'} \sum_{j''\, m_{j''}} i^{\,l-l'} \sqrt{\frac{[l j'']}{[j']}}\, C^{l\,0}_{j''\, m_{j''}\, l'\, -m_{j''}}\, C^{j'\,0}_{0\,0\, j''\,0}\, C^{j'\, m_{j'}}_{0\,0\, j''\, m_{j''}}\, T^{l}_{j''\, l'\, ;\, 0\, l}\, Y_{l'\, -m_{j''}}(\hat{r}) \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{k_0\, k_{j'}}} \sum_{l\, l'} i^{\,l-l'}\, [l]^{\frac{1}{2}}\, C^{l\,0}_{j'\, m_{j'}\, l'\, -m_{j'}}\, T^{l}_{j'\, l'\, ;\, 0\, l}\, Y_{l'\, -m_{j'}}(\hat{r}) \end{aligned} \tag{1.145}$$

on constate alors qu'il est possible d'exprimer les amplitudes de diffusion des transitions $jm_j \to j'm_{j'}$ en fonction des transitions depuis le niveau $j = 0$. L'expression 1.144 devient dans ce cas :

$$\begin{aligned} & f(j'\, m_{j'}\, l'\, m_{l'}\, ;\, j\, m_j\, l\, m_l \,|\, \hat{r}) \\ &= \sum_{j''\, m_{j''}} \sqrt{\frac{[jj'']}{[j']}} \sqrt{\frac{k_0 k_{j''}}{k_j k_{j'}}} C^{j'\,0}_{j\,0\, j''\,0}\, C^{j'\, m_{j'}}_{j\, m_j\, j''\, m_{j''}}\, f(j''\, m_{j''}\, l'\, m_{l'}\, ;\, 0\, 0\, l\, m_l \,|\, \hat{r}) \end{aligned} \tag{1.146}$$

ce qui correspond à l'expression (36) donnée par Khare [19].

1.4.3 Infinite Order Sudden (IOS)

L'approximation IOS consiste à négliger à la fois l'action du moment orbital (approximation CS) et celle du moment interne de la molécule (approximation ES). Par un raisonnement analogue à celui présenté précédemment dans le cas de l'approximation ES, on écrit tout d'abord l'Hamiltonien sous la forme :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2 \bar{l}(\bar{l}+1)}{2\mu r^2} + \frac{\hbar^2 \bar{\jmath}(\bar{\jmath}+1)}{2I} + \hat{V}_{int}(\hat{\rho}, \vec{r}) \tag{1.147}$$

Les ondes partielles se développent alors simplement suivant :

$$\Phi_{\bar{l}\,\bar{\jmath}}(\vec{r}, \hat{\rho}) = \frac{1}{r}\, \Psi_{\bar{l}\,\bar{\jmath}}(r, \hat{r}, \hat{\rho}) \tag{1.148}$$

où la dépendance paramétrique de la fonction radiale par rapport aux coordonnées angulaires $\hat{r}$ et $\hat{\rho}$ est due au potentiel d'interaction. Dans le cas de collisions entre un atome et une molécule linéaire, le potentiel se développe suivant :

$$\hat{V}_{int}(\hat{\rho}, \vec{r}) = \sum_{\lambda} v_\lambda(r)\, P_\lambda(\cos\alpha) \tag{1.149}$$

et la dépendance angulaire est réduite à : $\vec{r}.\vec{\rho}/(r\rho) = \cos\alpha$. L'angle α correspond alors à l'angle décrivant l'orientation de la molécule dans le référentiel BF. Dans ce dernier référentiel, le système est physiquement invariant par rotation autour de $\vec{r}'$ ce qui justifie l'utilisation du développement 1.149. Dans la suite, on réindexe les fonctions radiales suivant : $\Psi_{\bar{l}\,\bar{\jmath}}(r, \hat{r}, \hat{\rho}) \equiv \Psi_{\bar{l}\,\bar{\jmath}}(r, \alpha)$. La dépendance des fonctions radiales par rapport à α apparaît clairement dans l'équation différentielle :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + K^2 - \frac{\bar{l}(\bar{l}+1)}{r^2}\right] \Psi_{\bar{l}\,\bar{\jmath}}(r, \alpha) \;=\; \frac{2\mu}{\hbar^2}\, \hat{V}_{int}(\hat{\rho}, \vec{r})\, \Psi_{\bar{l}\,\bar{\jmath}}(r, \alpha) \tag{1.150}$$

La résolution s'effectue alors en considérant que l'angle d'impact α est constant durant la collision.

Un raisonnement identique à ceux effectués dans les sections précédentes permet de définir l'amplitude de diffusion dans l'approximation IOS. Cependant et comme il a été constaté par Goldflam [21], il est possible d'obtenir de manière plus simple, à partir des expressions établies dans le cadre de l'approximation CS, l'amplitude de diffusion en IOS. Pour cela, on utilise la transformation :

$$S^{\bar{l}m}_{j';j} \equiv \int Y^*_{j'\,m}(\hat{\rho})\, S^{\bar{l}\bar{j}}(\alpha)\, Y_{j\,m}(\hat{\rho})\, \mathrm{d}\hat{\rho} \tag{1.151}$$

où la correspondance est établie entre les éléments de la matrice de diffusion $S^{\bar{l}m}_{j';j}$ obtenus dans l'approximation CS, et les éléments $S^{\bar{l}\bar{j}}(\alpha)$ obtenus dans le cadre de l'approximation IOS. Les polynômes de Legendre formant une base complète, il est donc possible d'adopter un développement similaire pour $S^{\bar{l}\bar{j}}(\alpha)$ à celui du potentiel d'interaction, soit :

$$S^{\bar{l}\bar{j}}(\alpha) = \sum_L S^{\bar{l}\bar{j}}_L\, P_L(\cos\alpha) \tag{1.152}$$

On peut alors démontrer, en utilisant cette dernière relation, (cf. éq. (27b) de Goldflam [21]) que l'expression 1.151 se factorise suivant :

$$S^{\bar{l}m}_{j';j} = \sum_L S^{\bar{l}\bar{j}}_L\, (-1)^m\, \frac{[jj']^{\frac{1}{2}}}{[L]}\, C^{L\,0}_{j\,-m\,j'\,m}\, C^{L\,0}_{j\,0\,j'\,0} \tag{1.153}$$

Notons que, à partir de l'expression 1.124, on obtient l'équivalence entre la matrice de diffusion en CC et les éléments $S^{\bar{l}\bar{j}}_L$:

$$S^J_{j'l';\,j\,l} \;=\; i^{\,l+l'-2\bar{l}} \sum_L \frac{[jj'll']^{\frac{1}{2}}}{[JL]} S^{\bar{l}\bar{j}}_L\; C^{L\,0}_{j\,0\,j'\,0} \sum_m (-1)^{-m} C^{J\,m}_{j\,m\,l\,0}\, C^{J\,m}_{j'\,m\,l'\,0}\, C^{L\,0}_{j\,m\,j'\,-m} \tag{1.154}$$

que l'on simplifie suivant[7] :

$$S^J_{j'l';\,j\,l} \;=\; i^{\,l+l'-2\bar{l}} \sum_L \frac{[jj'll']^{\frac{1}{2}}}{[L]} S^{\bar{l}\bar{j}}_L\; C^{L\,0}_{j\,0\,j'\,0} (-1)^{J+L}\, C^{L\,0}_{l'\,0\,l\,0} \left\{ \begin{array}{ccc} j' & J & l' \\ l & L & j \end{array} \right\} \tag{1.158}$$

[7] Afin de simplifier cette expression, on réécrit tout d'abord la sommation sur m :

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \sum_m (-1)^{j+j'-m} [J][ll']^{-\frac{1}{2}} C^{l'\,0}_{j'\,m\,J\,-m}\, C^{l\,0}_{j\,m\,J\,-m}\, C^{L\,0}_{j\,m\,j'\,-m} \\ &= \sum_{m\,m'\,m''} (-1)^{j+j'-m} [J][ll']^{-\frac{1}{2}} C^{l'\,0}_{j'\,m\,J\,m'}\, C^{l\,0}_{j\,m''\,J\,m'}\, C^{L\,0}_{j\,m''\,j'\,-m} \end{aligned}$$

ce qui permet d'utiliser la règle de sommation :

$$\sum_{\alpha\,\beta\,\delta} (-1)^{a-\alpha} C^{c\,\gamma}_{a\,\alpha\,b\,\beta}\, C^{e\,\epsilon}_{d\,\delta\,b\,\beta}\, C^{f\,\phi}_{d\,\delta\,a\,-\alpha} = (-1)^{b+c+d+f}\, [cf]^{\frac{1}{2}}\, C^{e\,\epsilon}_{c\,\gamma\,f\,\phi} \left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ e & f & d \end{array} \right\} \tag{1.155}$$

avec la correspondance :

$$\begin{array}{lll} (a,\alpha) \equiv (j',m) \;\; ; & (b,\beta) \equiv (J,m') \;\; ; & (c,\gamma) \equiv (l',0) \;\; ; \\ (d,\delta) \equiv (j,m'') \;\; ; & (e,\epsilon) \equiv (l,0) \;\; ; & (f,\phi) \equiv (L,0) \;\; ; \end{array} \tag{1.156}$$

pour obtenir :

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= (-1)^{J+L+l'}\, [J][L]^{\frac{1}{2}} [l]^{-\frac{1}{2}}\, C^{l\,0}_{l'\,0\,L\,0} \left\{ \begin{array}{ccc} j' & J & l' \\ l & L & j \end{array} \right\} \\ &= (-1)^{J+L}\, [J]\, C^{L\,0}_{l'\,0\,l\,0} \left\{ \begin{array}{ccc} j' & J & l' \\ l & L & j \end{array} \right\} \end{aligned} \tag{1.157}$$

De plus, afin d'exprimer les éléments de la matrice de transition apparaissant dans l'expression de l'amplitude de diffusion en CS, donnée par 1.126, on utilise [21] :

$$\delta_{j\,j'} = \sum_L (-1)^m \frac{[jj']^{\frac{1}{2}}}{[L]} C^{L\,0}_{j\,-m\,j'\,m}\, C^{L\,0}_{j\,0\,j'\,0}\, \delta_{L\,0} \tag{1.159}$$

On utilise ensuite l'expression obtenue pour l'amplitude de diffusion dans l'approximation CS. Notons que l'expression de l'amplitude de diffusion en IOS fait apparaître les nombres d'onde sous la forme K^{-1}, la structure énergétique n'ayant pas été prise en compte. Comme dans le cadre de l'approximation ES (voir section précédente), on réintroduit les nombres d'onde que l'on aurait obtenus dans un traitement CC. A partir des expressions 1.126, 1.153 et 1.159, on obtient :

$$\begin{aligned} f(j'\,m'\,;\,j\,m|\hat{r}) &= \frac{\delta_{m\,m'}}{\sqrt{k_j\,k_{j'}}} \\ &\times \sum_L \underbrace{\frac{i}{2[L]^{\frac{1}{2}}} \sum_{l'} [l'] \left[\delta_{L\,0} - (-1)^{l'-\bar{l}}\, S_L^{\bar{l}\,\bar{j}}\right] P_{l'}(\cos\theta)}_{q_L^{\bar{l}\,\bar{j}}(\cos\theta)} \times \underbrace{(-1)^m \sqrt{\frac{[jj']}{[L]}}\, C^{L\,0}_{j\,-m\,j'\,m}\, C^{L\,0}_{j\,0\,j'\,0}}_{Q_L(j,j',m)} \end{aligned} \tag{1.160}$$

où l'on a séparé les contributions dynamiques (coefficient $q_L^{\bar{l}\,\bar{j}}(\cos\theta)$) et spectroscopiques (coefficient $Q_L(j,j',m)$). On constate de plus que pour les transitions depuis le fondamental $j=0$, le coefficient spectroscopique s'écrit :

$$Q_L(0,j',0) = \sqrt{\frac{[j']}{[L]}}\, C^{L\,0}_{0\,0\,j'\,0}\, C^{L\,0}_{0\,0\,j'\,0} = \delta_{L\,j'} \tag{1.161}$$

donnant pour l'amplitude de diffusion :

$$f(j'\,m'\,;\,0\,0\,|\hat{r}) = \frac{\delta_{m\,m'}}{\sqrt{k_0\,k_{j'}}} \sum_L q_L^{\bar{l}\,\bar{j}}(\cos\theta) \times \delta_{L\,j'} = \frac{\delta_{m\,m'}}{\sqrt{k_0\,k_{j'}}} \times q_{j'}^{\bar{l}\,\bar{j}}(\cos\theta) \tag{1.162}$$

ce qui permet, d'exprimer l'ensemble des amplitudes de diffusion à partir des amplitudes de diffusion depuis le fondamental, cette propriété provenant de l'approximation ES :

$$f(j'\,m'\,;\,j\,m\,|\hat{r}) = \sum_L \sqrt{\frac{k_0\,k_L}{k_j\,k_{j'}}}\, Q_L(j,j',m)\, f(L\,m'\,;\,0\,0\,|\hat{r}) \tag{1.163}$$

Sections efficaces

Dans le cas présent, nous dérivons l'expression des sections efficaces car celles–ci seront utilisées par la suite. Les sections efficaces, depuis le niveau fondamental sont données par (cf. section 1.2.5) :

$$\begin{aligned} \sigma_{00;j'm'} &= \frac{k_{j'}}{k_0} \int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{\phi=0}^{\pi} |f(j'\,m'\,;\,0\,0\,|\theta,\phi)|^2 \sin\theta\, \mathrm{d}\theta\, \mathrm{d}\phi \\ &= \frac{\delta_{0\,m'}}{k_0^2} \int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{\phi=0}^{\pi} |q_{j'}^{\bar{l}\,\bar{j}}(\cos\theta)|^2 \sin\theta\, \mathrm{d}\theta\, \mathrm{d}\phi \end{aligned} \tag{1.164}$$

or, en se plaçant dans le cas où $\bar{l} = l'$, et en utilisant l'expression des coefficients $q_L^{\bar{l}\bar{\jmath}}(\cos\theta)$ donnée précédemment, on a :

$$\int_{\theta=0}^{2\pi}\int_{\phi=0}^{\pi} |q_{j'}^{\bar{l}\bar{\jmath}}(\cos\theta)|^2 \sin\theta \,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\phi = \int_{\theta=0}^{2\pi}\int_{\phi=0}^{\pi} \left| \frac{i}{2[j']^{\frac{1}{2}}} \sum_{l'} [l']\, T_{j'}^{l'\,\bar{\jmath}} P_{l'}(\cos\theta) \right|^2 \sin\theta \,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\phi$$

$$= \frac{1}{4[j']} \sum_{l'l''} [l'l'']\, T_{j'}^{l'\,\bar{\jmath}} T_{j'}^{l''\,\bar{\jmath}*} \underbrace{\int_{\theta=0}^{2\pi}\int_{\phi=0}^{\pi} P_{l'}(\cos\theta) P_{l''}^*(\cos\theta) \sin\theta \,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\phi}_{\frac{4\pi}{[l'l'']^{\frac{1}{2}}}\,\delta_{l'\,l''}} \tag{1.165}$$

soit finalement :

$$\sigma_{00;j'm'} = \delta_{0\,m'} \frac{\pi}{k_0^2} \sum_{l'} \frac{[l']}{[j']} \left| T_{j'}^{l'\,\bar{\jmath}} \right|^2 \tag{1.166}$$

A partir de cette dernière expression, on obtient que la section efficace totale est (cf. éq. 1.70) :

$$\sigma_{0;j'} = \sum_{m'} \sigma_{00;j'm'} = \frac{\pi}{k_0^2} \sum_{l'} \frac{[l']}{[j']} \left| T_{j'}^{l'\,\bar{\jmath}} \right|^2 \tag{1.167}$$

1.4.4 Domaines de validité

Il est assez difficile d'établir des critères quantitatifs amenant à décider de la validité des approximations précédentes. Il est cependant possible, par une approche qualitative, de pressentir de leur efficacité. Ces critères peuvent ensuite être plus finement discutés en se basant sur les systèmes collisionnels effectivement traités à partir des différentes méthodes. On se réfère pour cela à la discussion menée par Kouri [5].

Dans le cadre de l'approximation ES, l'hypothèse est faite que lors d'une collision, il est possible de négliger la structure énergétique interne des molécules. Ceci a une double implication : d'une part, ceci revient à considérer que lors de la collision, la molécule est fixe dans l'espace. Ceci peut être une approximation valable lorsque la vitesse relative du projectile et de la cible devient grande par comparaison aux mouvements de la molécule. D'autre part, en négligeant la structure interne de la molécule, on traite incorrectement les couplages entre les différents états de la molécule. Ces couplages proviennent des termes anisotropes du potentiel et sont d'autant plus importants que le puits de potentiel est grand en comparaison de l'espacement des niveaux d'énergie. Finalement, l'approximation ES semble donc être valable lorsque l'on traite des collisions à haute énergie et lorsque l'interaction du système est faiblement anisotrope.

L'approximation CS porte sur la partie centrifuge où l'on néglige les termes dus à la force de Coriolis. Le terme centrifuge conditionne le domaine accessible de r lors de la collision, c.-à-d. la distance en dessous de laquelle la probabilité de présence est faible, ce que l'on représente, dans une vision classique, par le point de rebroussement. A faible énergie, le point de rebroussement se trouve à une grande distance inter–moléculaire et la région de faible r n'est pas accessible. La collision est alors entièrement déterminée par le comportement à grande distance où le terme centrifuge joue un rôle important. Lorsque l'énergie devient suffisante pour que l'état du système après collision soit principalement déterminé par les courtes distances, l'approximation CS devient alors d'autant plus valable que l'anisotropie du potentiel est grande.

En conclusion, ces deux approximations doivent présenter des domaines de validité complémentaires. Enfin, l'approximation IOS présente les caractéristiques des approximations ES et CS et est

donc d'autant plus valable que la collision s'effectue à haute énergie. Le principal avantage de l'IOS réside dans la simplicité du système à résoudre, ce qui permet d'obtenir des résultats à moindre coût. Les couplages dus au potentiel étant totalement négligés, cette approximation ne permet cependant qu'une estimation qualitative des paramètres de la collision.

Enfin, à basse énergie, aucune de ces approximations n'est valable et il est alors nécessaire de traiter le problème exactement en ayant recours à une approche Close–Coupling.

Chapitre 2

Élargissement de raie par collisions

2.1 Profil spectral d'une molécule non–perturbée : cas d'une transition isolée

Dans le cas d'une transition moléculaire (ou atomique), l'intensité émise est proportionnelle à la probabilité qu'a la molécule d'émettre spontanément un photon. Cette probabilité dépend du couplage introduit par le moment multipolaire entre les états de la transition et, pour une transition de pulsation ω_{if}, l'intensité spectrale s'exprime [6] :

$$I(\omega) = |\langle f|\hat{\mathrm{X}}_Q^K|i\rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{if}) \tag{2.1}$$

En utilisant la relation :

$$\delta(\omega - \omega_{if}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{i(\omega-\omega_{if})t}\, \mathrm{d}t \tag{2.2}$$

On peut réécrire 2.1 en définissant la fonction de corrélation $C(t)$:

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C(t)\mathrm{e}^{i\omega t}\, \mathrm{d}t \qquad \text{avec} \quad C(t) = \mathrm{e}^{-i\omega_{if}t}|\langle f|\hat{\mathrm{X}}_Q^K|i\rangle|^2 \tag{2.3}$$

On s'assure que cette expression a un sens physique, en remarquant que l'intégrale renvoie une quantité réelle. En effet, à partir de la définition de la fonction de corrélation $C(t)$ on constate que celle–ci vérifie : $C(-t) = C(t)^*$. On obtient donc que l'intensité spectrale s'exprime suivant :

$$I(\omega) = \frac{1}{2\,\pi} \int_{0}^{\infty} \left[C(t)^*\mathrm{e}^{-i\omega t} + C(t)\mathrm{e}^{i\omega t}\right] \mathrm{d}t = \frac{1}{\pi}\mathrm{Re}\left\{\int_{0}^{\infty} C(t)\mathrm{e}^{i\omega t}\mathrm{d}t\right\} \tag{2.4}$$

La définition de la fonction de corrélation 2.3 fait intervenir une dépendance par rapport au temps pouvant être reliée à l'évolution temporelle de l'opérateur multipolaire. Si l'état du système est caractérisé à l'instant $t = 0$ par le multipole $\hat{\mathrm{X}}_Q^K \equiv \hat{\mathrm{X}}_Q^K(t = 0)$, on a alors, dans la représentation de Heisenberg et en utilisant la convention $\hbar = 1$:

$$\hat{\mathrm{X}}_Q^K(t) = \mathrm{e}^{i\hat{\mathcal{H}}_0 t}\, \hat{\mathrm{X}}_Q^K(0)\, \mathrm{e}^{-i\hat{\mathcal{H}}_0 t} \tag{2.5}$$

où $\hat{\mathcal{H}}_0$ est l'Hamitonien de la molécule. Ceci permet d'obtenir :

$$C(t) = \langle f|\hat{\mathrm{X}}_Q^K(0)|i\rangle\langle i|\mathrm{e}^{-i\hat{\mathcal{H}}_0 t}\, \hat{\mathrm{X}}_Q^K(0)\, \mathrm{e}^{i\hat{\mathcal{H}}_0 t}|f\rangle = \langle f|\hat{\mathrm{X}}_Q^K(0)|i\rangle\langle i|\hat{\mathrm{X}}_Q^K(t)|f\rangle \tag{2.6}$$

Les expressions de l'intensité spectrale et de la fonction de corrélation sont obtenues ici pour décrire des molécules isolées. Finalement, il est possible de généraliser ces expressions afin de traiter de phénomènes plus complexes tel que l'élargissement par collisions qui est traité par la suite. La description du processus physique perturbant la molécule émettrice intervient alors dans la définition de la fonction de corrélation $C(t)$. L'Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_0$ est dans ce cas remplacé par l'Hamiltonien total du système étudié.

2.2 Élargissement du profil spectral par collisions

Dans la section précédente, il a été vu que le profil spectral est relié à l'évolution temporelle de l'opérateur multipolaire $\mathrm{X}_Q^K(t)$ à partir duquel on est amené à définir la fonction de corrélation. L'expression de la fonction de corrélation a alors été donnée pour une transition isolée d'une molécule non perturbée. Dans le cas plus général où l'on s'intéresse à une molécule (appelée par la suite molécule *émettrice*) qui est dans un processus d'interaction collisionnelle avec un gaz de molécules (appelé *bain*) et pour laquelle il est possible qu'il y ait un recouvrement spectral entre plusieurs transitions moléculaires, il est montré que la fonction de corrélation s'exprime [2] :

$$C(t) = \mathrm{Tr}\left(\rho\, \hat{\mathrm{X}}_Q^K(0) \cdot \hat{\mathrm{X}}_Q^K(t)\right) \tag{2.7}$$

où la trace porte à la fois sur les états quantiques de la molécule émettrice et sur ceux du bain. Dans cette expression, ρ est la matrice densité qui caractérise les états internes de la molécule émettrice et des molécules du bain. A l'ordre 0, cette matrice décrit le peuplement des états d'énergie des différentes molécules.

2.2.1 Intensité spectrale dans le formalisme de Liouville

Pour un système quantique, l'évolution temporelle d'une observable $\hat{A}$ est décrite par l'*opérateur de Liouville* $\mathbf{L}$. Cet opérateur agit sur les opérateurs de l'espace de Hilbert et est défini suivant :

$$\frac{\mathrm{d}\hat{A}}{\mathrm{d}t} = -i[\hat{\mathcal{H}}, \hat{A}] = -i\mathbf{L}\hat{A} \tag{2.8}$$

où $\hat{\mathcal{H}}$ est l'Hamiltonien gouvernant l'évolution du système. Il est alors possible de montrer que la fonction de corrélation donnée par 2.7 s'exprime [14] :

$$\mathrm{Tr}\left(\rho\, \hat{\mathrm{X}}_Q^K \cdot \hat{\mathrm{X}}_Q^K(t)\right) = \mathrm{Tr}\left(\hat{\mathrm{X}}_Q^K \mathrm{e}^{-i\mathbf{L}t} \cdot \rho\, \hat{\mathrm{X}}_Q^K)\right) \tag{2.9}$$

ce qui permet de calculer de manière formelle l'intégration dans 2.4 et d'obtenir pour l'intensité spectrale[1] [14] :

$$I(\omega) = -\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\left\{\mathrm{Tr}\left[\hat{\mathrm{X}}_Q^K \frac{1}{\omega - \mathbf{L}} \cdot \rho\, \hat{\mathrm{X}}_Q^K\right]\right\} \tag{2.10}$$

Il est important de noter, que cette expression est obtenue indépendamment de toute approximation sur la nature du système collisionnel. A ce stade, on distingue la molécule émettrice des molécules du bain en écrivant l'Hamiltonien du gaz sous la forme :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^{(s)} + \hat{\mathcal{H}}^{(b)} + V \tag{2.11}$$

où $H^{(s)}$ est l'Hamiltonien de la molécule émettrice isolée, $H^{(b)}$ est l'Hamiltonien décrivant les molécules du bain et incluant leurs interactions mutuelles et où V est l'opérateur décrivant l'interaction entre la molécule émettrice et le bain. On réécrit ensuite l'opérateur de Liouville sous la forme :

$$\mathbf{L} = \mathbf{L_0} + \mathbf{L_1} \qquad \text{avec :} \qquad \mathbf{L_0} = \mathbf{L_0}^{(s)} + \mathbf{L_0}^{(b)} \tag{2.12}$$

où $\mathbf{L_1}$ contient l'interaction entre l'émetteur et le bain. A partir de cette expression pour l'opérateur de Liouville, on remarque que l'on a l'égalité [14] :

$$\frac{1}{\omega - \mathbf{L}} = \frac{1}{\omega - \mathbf{L_0}}\left[1 + \mathbf{M}(\omega)\frac{1}{\omega - \mathbf{L_0}}\right] \tag{2.13}$$

[1] dans la suite, on utilisera couramment la notation $1/\hat{A}$ pour représenter l'opérateur inverse $\hat{A}^{-1}$.

avec :

$$\mathbf{M}(\omega) = \frac{1}{1 - \mathbf{L_1}(\omega - \mathbf{L_0})^{-1}}\mathbf{L_1} = \mathbf{L_1}\sum_{n=0}^{\infty}\left[\frac{1}{\omega - \mathbf{L_0}}\mathbf{L_1}\right]^n \tag{2.14}$$

Il est possible de montrer que dans l'expression 2.13, le seul terme qui dépend de la trace sur les variables du bain est $\mathbf{M}(\omega)$. En décomposant la matrice densité suivant : $\rho = \rho^{(s)} \times \rho^{(b)}$, où $\rho^{(s)}$ et $\rho^{(b)}$ sont respectivement les matrices densité de la molécule émettrice et du bain, on obtient alors [14] :

$$\mathrm{Tr}^{\,(b)}\left[\frac{1}{\omega - \mathbf{L}}\right] = \frac{1}{\omega - \mathbf{L_0}^{(s)}}\left[1 + \{\mathbf{M}(\omega)\}\frac{1}{\omega - \mathbf{L_0}^{(s)}}\right] \tag{2.15}$$

$$\text{avec} \qquad \{\mathbf{M}(\omega)\} = \mathrm{Tr}^{\,(b)}\left[\rho^{(b)}\,\mathbf{M}(\omega)\right] \tag{2.16}$$

On réécrit ensuite cette dernière expression en effectuant la transformation inverse de celle qui a été précédemment effectuée (c.-à-d. des équations 2.13 à 2.14). On voit en effet que si l'on définit un opérateur $\{\mathbf{M_c}(\omega)\}$ vérifiant :

$$\{\mathbf{M}(\omega)\} = \frac{1}{1 - \{\mathbf{M_c}(\omega)\}\,(\omega - \mathbf{L_0}^{(s)})^{-1}}\,\{\mathbf{M_c}(\omega)\} \tag{2.17}$$

alors l'expression 2.15 peut être réécrite suivant :

$$\mathrm{Tr}^{\,(b)}\left[\frac{1}{\omega - \mathbf{L}}\right] = \frac{1}{\omega - \mathbf{L_0}^{(s)} - \{\mathbf{M_c}(\omega)\}} \tag{2.18}$$

L'expression de l'opérateur $\{\mathbf{M_c}(\omega)\}$ s'obtient en inversant la relation 2.17 et est alors donnée par la relation[2] :

$$\{\mathbf{M_c}(\omega)\} = \frac{1}{1 + \{\mathbf{M}(\omega)\}\,(\omega - \mathbf{L_0}^{(s)})^{-1}}\,\{\mathbf{M}(\omega)\} \tag{2.22}$$

Finalement à partir de l'expression 2.18, on voit que 2.4 se met sous la forme :

$$I(\omega) \;= -\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\left\{\mathrm{Tr}^{\,(s)}\left[\hat{\mathrm{X}}_Q^K\frac{1}{\omega - \mathbf{L_0}^{(s)} - \{\mathbf{M_c}(\omega)\}}\cdot\rho^{(s)}\,\hat{\mathrm{X}}_Q^K\right]\right\} \tag{2.23}$$

L'opérateur multipolaire $\hat{\mathrm{X}}_Q^K$ étant supposé n'agir que sur les variables de la molécule système, on voit que la présence des molécules du bain intervient dans l'expression du profil par l'intermédiaire d'un complément à l'opérateur de Liouville $\mathbf{L_0}^{(s)}$ décrivant l'évolution temporelle de la molécule émettrice [36; 14]. On obtient en effet à partir de cette dernière expression et en assimilant $\{\mathbf{M_c}(\omega)\} \equiv 0$, l'expression du profil spectral pour une molécule isolée.

[2]Dans un premier temps, on multiplie à droite l'expression 2.17 par l'opérateur $\{\mathbf{M_c}(\omega)\}^{-1}$:

$$\{\mathbf{M}(\omega)\}\,\{\mathbf{M_c}(\omega)\}^{-1} = \left[\{\mathbf{M_c}(\omega)\}\,\{\mathbf{M}(\omega)\}^{-1}\,\right]^{-1} = \left[1 - \{\mathbf{M_c}(\omega)\}\left(\omega - \mathbf{L_0}^{(s)}\right)^{-1}\right]^{-1} \tag{2.19}$$

En multipliant par le produit des opérateurs non–inversés, on obtient :

$$\{\mathbf{M_c}(\omega)\}\,\{\mathbf{M}(\omega)\}^{-1} = 1 - \{\mathbf{M_c}(\omega)\}\left(\omega - \mathbf{L_0}^{(s)}\right)^{-1} \Rightarrow \{\mathbf{M_c}(\omega)\} = \left[\{\mathbf{M}(\omega)\}^{-1} + \left(\omega - \mathbf{L_0}^{(s)}\right)^{-1}\right]^{-1} \tag{2.20}$$

En multipliant le second membre par l'opérateur identité écrit sous la forme $\{\mathbf{M}(\omega)\}^{-1}\,\{\mathbf{M}(\omega)\}$, on obtient finalement :

$$\{\mathbf{M_c}(\omega)\} = \left[1 + \{\mathbf{M}(\omega)\}\left(\omega - \mathbf{L_0}^{(s)}\right)^{-1}\right]^{-1}\{\mathbf{M}(\omega)\} \tag{2.21}$$

2.2.2 Expression du profil spectral

Dans la suite, on utilise la notation : i, i', ... pour repérer l'ensemble des nombres quantiques des états $|j_i m_i\rangle$, $|j'_i m'_i\rangle$, ... de la molécule émettrice. On montre que la trace dans 2.23 s'exprime suivant (voir p. ex. [15]) :

$$\begin{aligned} I(\omega) &= -\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\Bigg\{ \sum_{ii'ff'} \langle j'_f m'_f|\mathrm{X}^K_Q|j'_i m'_i\rangle\langle\langle j'_i m'_i (j'_f m'_f)^+| \left[\frac{1}{\omega - \mathbf{L_0}^{(s)} - \{\mathbf{M_c}(\omega)\}}\right] |j_i m_i (j_f m_f)^+\rangle\rangle \\ &\quad \cdot \langle j_i m_i|\rho^{(s)}|j_i m_i\rangle\langle j_i m_i|\mathrm{X}^K_Q|j_f m_f\rangle \Bigg\} \end{aligned} \tag{2.24}$$

où il a été introduit la notation suggérée par Baranger [2] :

$$|ab^+\rangle\rangle = |a\rangle\langle b| \tag{2.25}$$

afin de représenter les opérateurs de l'espace de Hilbert sur lesquels agissent les opérateurs de l'espace de Liouville. Ayant adopté cette définition, on trouve que l'action de l'opérateur de Liouville défini par l'expression 2.8 est :

$$\mathrm{L}|ab^+\rangle\rangle = (E_a - E_b)\,|ab^+\rangle\rangle \quad \text{avec} \quad \hat{\mathcal{H}}|a\rangle = E_a\,|a\rangle \tag{2.26}$$

De plus, on voit apparaître dans l'expression 2.24 les états "spectroscopiques" des transitions radiatives : ces états correspondent aux éléments de matrice du moment multipolaire. On notera de plus qu'à une pulsation ω donnée, plusieurs transitions de la molécule peuvent participer à l'absorption.

Dans l'équation 2.24 apparaissent les éléments diagonaux de la matrice densité, associés à des états non dégénérés de la molécule émettrice. Ces éléments sont définis par :

$$\rho_i \equiv \langle j_i m_i|\rho^{(s)}|j_i m_i\rangle = Z^{-1}\mathrm{e}^{-\frac{E_i}{k_B T}} \tag{2.27}$$

où Z est la fonction de partition. Afin de réécrire l'expression 2.24, on définit dans un premier temps les éléments de matrice réduite du moment multipolaire [7] :

$$\langle j_i m_i|\mathrm{X}^K_Q|j_f m_f\rangle = (-1)^{j_i - m_i}\,[j_i]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_i & j_f & K \\ m_i & -m_f & -Q \end{pmatrix} \langle j_i||\mathrm{X}^K||j_f\rangle \tag{2.28}$$

ce qui permet alors d'obtenir :

$$\begin{aligned} I(\omega) &= -\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\Bigg\{ \sum_{ii'ff'} (-1)^{j_i + j'_i - m_i - m'_i}\,[j_i j'_i]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j'_i & j'_f & K \\ m'_i & -m'_f & -Q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_i & j_f & K \\ m_i & -m_f & -Q \end{pmatrix} \\ &\quad \times \langle j'_i||\mathrm{X}^K||j'_f\rangle\langle\langle j'_i m'_i (j'_f m'_f)^+| \left[\frac{1}{\omega - \mathbf{L_0}^{(s)} - \{\mathbf{M_c}(\omega)\}}\right] |j_i m_i (j_f m_f)^+\rangle\rangle \\ &\quad \cdot \rho_i \langle j_i||\mathrm{X}^K||j_f\rangle \Bigg\} \end{aligned} \tag{2.29}$$

On introduit ensuite la base des tenseurs irréductibles définis par :

$$|j_i j_f^+; KQ\rangle\rangle = \sum_{m_i m_f} (-1)^{j_i - m_i}[K]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_i & j_f & K \\ m_i & -m_f & -Q \end{pmatrix} |j_i m_i (j_f m_f)^+\rangle\rangle \tag{2.30}$$

ce qui à partir de 2.29 amène à l'expression :

$$I(\omega) = -\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\Bigg\{ \sum_{j_i j_i' j_f j_f'} \frac{[j_i j_i']^{\frac{1}{2}}}{[K]} \langle j_i' || \mathrm{X}^K || j_f' \rangle \langle\langle j_i' j_f'^{+}; KQ | \left[\frac{1}{\omega - \mathbf{L_0}^{(s)} - \{\mathbf{M_c}(\omega)\}} \right] | j_i j_f^{+}; KQ \rangle\rangle \cdot \rho_i \langle j_i || \mathrm{X}^K || j_f \rangle \Bigg\} \tag{2.31}$$

Finalement, on développe cette dernière expression en calculant le produit scalaire. On utilise pour cela la relation [7] :

$$\mathbf{T}_K \cdot \mathbf{S}_K = \sum_Q (-1)^{-Q} T_{KQ} S_{K-Q} = \sum_Q T_{KQ} S_{KQ}^{*} \tag{2.32}$$

Afin d'utiliser cette relation en notera tout d'abord que les éléments de matrice réduite du moment dipolaire sont réels. De plus, il a été montré par Ben–Reuven [3] que l'opérateur dans l'espace de Liouville $\{\mathbf{M_c}(\omega)\}$, développé sur la base des tenseurs irréductibles définis par 2.30, est diagonal par rapport à K et Q et qu'il est indépendant de Q. Cette propriété se répercute alors sur les éléments de matrice de l'opérateur $[\omega - \mathbf{L_0}^{(s)} - \{\mathbf{M_c}(\omega)\}]^{-1}$ ce qui permet d'effectuer la sommation sur les $[K]$ valeurs de Q et amène à :

$$I(\omega) = -\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\Bigg\{ \sum_{j_i j_i' j_f j_f'} [j_i j_i']^{\frac{1}{2}} \langle j_i' || \mathrm{X}^K || j_f' \rangle \langle\langle j_i' j_f'^{+}; KQ | \left[\frac{1}{\omega - \mathbf{L_0}^{(s)} - \{\mathbf{M_c}(\omega)\}} \right] | j_i j_f^{+}; KQ \rangle\rangle \times \rho_i \langle j_i || \mathrm{X}^K || j_f \rangle \Bigg\} \tag{2.33}$$

On remarque que cette dernière expression est indépendante des états Zeeman de la molécule émettrice. Or, elle contient des éléments de la matrice de densité caractérisant les populations des niveaux Zeeman. On remplace donc les éléments ρ_i par les éléments définissant les populations des niveaux dégénérés, c.-à-d. $\rho_i \rightarrow [j_i]\rho_i$, ce qui permet d'obtenir [41] (cf. Annexe C) :

$$I(\omega) = -\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\Bigg\{ \sum_{j_i j_i' j_f j_f'} \langle j_i' || \mathrm{X}^K || j_f' \rangle \langle\langle j_i' j_f'^{+}; KQ | \left[\frac{1}{\omega - \mathbf{L_0}^{(s)} - \{\overline{\mathbf{M}}_\mathbf{c}(\omega)\}} \right] | j_i j_f^{+}; KQ \rangle\rangle \times \rho_i \langle j_i || \mathrm{X}^K || j_f \rangle \Bigg\} \tag{2.34}$$

$$\text{avec} \qquad \{\overline{\mathbf{M}}_\mathbf{c}(\omega)\} = \left(\frac{[j_i']}{[j_i]} \right)^{\frac{1}{2}} \{\mathbf{M_c}(\omega)\} \tag{2.35}$$

Finalement, on utilise cette dernière expression pour décrire le profil spectral d'une molécule dont les transitions sont élargies en raison de l'interaction avec d'autres molécules. Pour cela, on construit dans un premier temps la matrice $[\omega - \mathbf{L_0}^{(s)} - \{\overline{\mathbf{M}}_\mathbf{c}(\omega)\}]$, dont les éléments sur la base des tenseurs irréductibles sont :

$$\omega - \omega_{if} - \langle\langle j_i' j_f'^{+}; KQ | \{\overline{\mathbf{M}}_\mathbf{c}(\omega)\} | j_i j_f^{+}; KQ \rangle\rangle \tag{2.36}$$

Cette matrice est ensuite inversée afin de permettre le calcul de l'expression 2.34.

Afin de caractériser complètement l'influence des collisions, il ne reste plus qu'à caractériser l'opérateur $\{\mathbf{M_c}(\omega)\}$ et dans la section suivante ceci est fait dans le cadre de l'approximation d'impact. Auparavant, nous examinons le cas d'une transition moléculaire isolée, c.-à-d. ne se recouvrant pas spectralement avec d'autres transitions de la molécule.

Profil d'une transition moléculaire isolée

De manière générale, on montre que l'opérateur $\{\mathbf{M}_c(\omega)\}$ est non hermitique. Néanmoins il est possible de l'exprimer en fonction de deux opérateurs hermitiques, Δ et Γ, suivant : $\{\mathbf{M}_c(\omega)\} = \Delta - i\Gamma$. Ceci implique que de manière générale, les éléments de matrice de $\{\mathbf{M}_c(\omega)\}$ vont pouvoir être exprimés sous la forme :

$$\langle\langle j_i' j_f'^{+} | \{M_c(\omega)\} | j_i j_f^{+} \rangle\rangle = \delta_{i'f';if} - i\,\gamma_{i'f';if} \tag{2.37}$$

Dans le cas d'une transition isolée, c.-à-d. ne se recouvrant en fréquence avec aucune autre transition moléculaire, la matrice $[\omega - \mathbf{L}_0^{(s)} - \{\overline{\mathbf{M}}_c\}]^{-1}$ est diagonale. Dans ce cas particulier, ses éléments de matrice sont l'inverse des éléments de la matrice $\omega - \mathbf{L}_0^{(s)} - \{\overline{\mathbf{M}}_c\}$. Finalement, on voit à partir des expressions 2.37 et 2.34, dans laquelle la somme est réduite à un seul terme, que le profil spectral de la transition est alors de type lorentzien :

$$I(\omega) \quad = \quad \frac{1}{\pi}\rho_i |\langle j_i || \mathrm{X}^K || j_f \rangle|^2 \frac{\gamma_{if;if}}{(\omega - \omega_{ij} - \delta_{if;if})^2 - \gamma_{if;if}^2} \tag{2.38}$$

A partir de cette expression, on constate que les collisions avec les molécules du bain introduisent d'une part un décalage en fréquence, et d'autre part un élargissement du profil spectral. La largeur à mi–hauteur est alors $2\,\gamma_{if;if}$ et la transition est centrée à la fréquence $\omega_{if} + \delta_{if;if}$.

2.3 Approximation d'impact

Comme il a été vu à la section précédente, l'interaction avec les molécules du bain est représentée par la moyenne sur les variables du bain de la matrice de relaxation, c.-à-d. $\{\mathbf{M_c}(\omega)\}$, qui s'ajoute alors comme une perturbation à l'opérateur $\mathbf{L_0}^{(s)}$ décrivant la molécule système lorsqu'elle est isolée. L'expression exacte de la matrice de relaxation est donnée par Fano [14]. Néanmoins, dans le cas où la densité des molécules du bain est faible et lorsque la température du gaz est suffisamment élevée, il est possible d'utiliser une expression approchée de la matrice de relaxation. On fait alors les hypothèses suivantes :

- $\{\mathbf{M_c}(\omega)\}$ est évaluée au premier ordre, c.-à-d. que les termes retenus correspondent à des interactions binaires entre les molécules émettrices et les molécules du bain.
- on applique l'*approximation d'impact* valable lorsque la durée d'une collision est petite devant le temps séparant deux collisions et donc, que seules les collisions complètes sont à considérer.
- on suppose que les molécules du bain ont une "mémoire courte" ce qui constitue l'approximation de Markoff.

Avec l'ensemble de ces hypothèses la matrice de relaxation s'écrit [14; 4] :

$$\{\mathbf{M_c}(\omega)\} \simeq n_b\,\{\mathbf{m}(\omega_0)\} \tag{2.39}$$

où n_b est la densité volumique des molécules du bain, $\mathbf{m}(\omega)$ est l'opérateur de transition, dans l'espace de Liouville, décrivant une collision binaire et où ω_0 est la pulsation de la transition radiative à laquelle on s'intéresse.

2.3.1 Moyenne sur les variables du bain

La moyenne est effectuée sur l'ensemble des variables des molécules du bain et inclut une moyenne sur l'énergie de translation des molécules du bain par rapport à la molécule système. Cette moyenne

est définie suivant [16] :

$$\{\mathbf{m}(\omega)\} = \mathrm{Tr}^{(b)}\left[\mathbf{m}(\omega)\rho^{(b)}\right] = \sum_{\mathbf{k}\,\mathbf{k}'} \rho(k)\langle\langle \mathbf{k}'^{+}\mathbf{k}'|\mathbf{m}(\omega)|\mathbf{k}\mathbf{k}^{+}\rangle\rangle \tag{2.40}$$

$$\text{avec} \qquad \sum_{\mathbf{k}} \equiv \frac{1}{(2\pi)^3}\iint k^2 \mathrm{d}k\,\mathrm{d}\hat{k} \tag{2.41}$$

Dans cette expression, $|\mathbf{k}\rangle$ représente une onde plane d'impulsion bien définie dont la représentation dans l'espace des coordonnées est $\langle\mathbf{r}|\mathbf{k}\rangle = \exp[i\,\mathbf{k}.\mathbf{r}]$. Le développement en ondes sphériques libres (c.-à-d. en fonctions dont le moment cinétique est bien défini) s'obtient à partir de la décomposition :

$$|\mathbf{k}\rangle \equiv |k\hat{k}\rangle = \sum_{l_0 m_0} |kl_0m_0\rangle\langle kl_0m_0|\mathbf{k}\rangle \tag{2.42}$$

Dans la représentation des coordonnées, nous avons alors [26; 16] :

$$\langle\mathbf{r}|kl_0m_0\rangle = c_k\, j_{l_0}(kr)\, Y_{l_0m_0}(\hat{r}) \qquad \text{et} \qquad \langle kl_0m_0|\mathbf{k}\rangle = \frac{4\pi i^{l_0}}{c_k} Y^*_{l_0m_0}(\hat{k}) \tag{2.43}$$

où j_{l_0} est une fonction de Bessel sphérique. Les coefficients c_k sont définis à partir de la relation de normalisation [16] :

$$\langle kl_0m_0|k'l'_0m'_0\rangle = \delta_{l_0l'_0}\delta_{m_0m'_0}\delta(E_c - E'_c) \qquad \text{soit} \qquad c_k = \left(\frac{2k\mu}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.44}$$

où μ est la masse réduite associée à la molécule émettrice et à la molécule du bain. On a alors la relation de normalisation :

$$\int_0^\infty \langle kl_0m_0|\mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}|k\tilde{l}_0\tilde{m}_0\rangle \mathrm{d}\hat{k} = \frac{(2\pi)^3}{\mu k}\,\delta_{l_0\,\tilde{l}_0}\,\delta_{m_0\,\tilde{m}_0} \tag{2.45}$$

A partir de la relation 2.42, on définit dans l'espace de Liouville :

$$\begin{aligned} |\mathbf{k}\mathbf{k}^{+}\rangle\rangle &= \sum_{\substack{l_0\,m_0\\ \tilde{l}_0\,\tilde{m}_0}} |kl_0m_0\rangle\langle kl_0m_0|\mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}|k\tilde{l}_0\tilde{m}_0\rangle\langle k\tilde{l}_0\tilde{m}_0| \\ &= \sum_{\substack{l_0\,m_0\\ \tilde{l}_0\,\tilde{m}_0}} \langle kl_0m_0|\mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}|k\tilde{l}_0\tilde{m}_0\rangle|kl_0m_0(k\tilde{l}_0\tilde{m}_0)^{+}\rangle\rangle \end{aligned} \tag{2.46}$$

En utilisant cette relation dans l'expression 2.40 décrivant la moyenne sur les variables du bain de la matrice de relaxation, on obtient :

$$\begin{aligned} \{\mathbf{m}(\omega)\} = \frac{1}{(2\pi)^6} \sum_{\substack{l'_0\,m'_0\\ \tilde{l}'_0\,\tilde{m}'_0}} \sum_{\substack{l_0\,m_0\\ \tilde{l}_0\,\tilde{m}_0}} \int_{k\,k'} k^2 k'^2 \rho(k)\, \langle\langle (k'\tilde{l}'_0\tilde{m}'_0)^{+} k'l'_0m'_0|\mathbf{m}(\omega)|kl_0m_0(k\tilde{l}_0\tilde{m}_0)^{+}\rangle\rangle\, \mathrm{d}k\,\mathrm{d}k' \\ \times \int_{\hat{k}'} \langle k'l'_0m'_0|\mathbf{k}'\rangle^*\langle\mathbf{k}'|k'\tilde{l}'_0\tilde{m}'_0\rangle^*\, \mathrm{d}\hat{k}' \;\times \int_{\hat{k}} \langle kl_0m_0|\mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}|k\tilde{l}_0\tilde{m}_0\rangle\, \mathrm{d}\hat{k} \end{aligned} \tag{2.47}$$

Dans la suite, on introduit la notation :

$$|kl_0m_0\rangle\rangle \equiv |kl_0m_0(kl_0m_0)^{+}\rangle\rangle \tag{2.48}$$

A partir des relations 2.47 et 2.45 et en introduisant l'énergie cinétique $E_c = [\hbar^2 k^2/(2\mu)]$, on obtient finalement :

$$\begin{aligned}\{\mathbf{m}(\omega)\} &= \sum_{\substack{l_0\, l_0' \\ m_0\, m_0'}} \int_0^\infty \rho(k)\frac{k}{\mu}\,\mathrm{d}k \int_0^\infty \frac{k'}{\mu}\,\mathrm{d}k' \times \langle\langle k' l_0' m_0' | \mathbf{m}(\omega) | k l_0 m_0 \rangle\rangle \\ &= \sum_{\substack{l_0\, l_0' \\ m_0\, m_0'}} \int_0^\infty \rho(E_c)\,\mathrm{d}E_c \int_0^\infty \mathrm{d}E_c' \times \langle\langle k' l_0' m_0' | \mathbf{m}(\omega) | k l_0 m_0 \rangle\rangle \end{aligned} \tag{2.49}$$

Inclusion des degrés de liberté internes des molécules du bain

Dans le cas où les molécules du bain possèdent un moment de rotation $\hat{j}_2$, il est intéressant d'utiliser un schéma de couplage dans lequel ce moment est couplé au moment orbital $\hat{l}_0$ [17]. Dans ce schéma de couplage, on aura :

$$\begin{aligned}&|k l_0 m_0\rangle\rangle |j_2 m_2\rangle\rangle = |k l_0 m_0, j_2 m_2\rangle\langle k l_0 m_0, j_2 m_2| \\ &= \sum_{\substack{l\, m \\ \tilde{l}\, \tilde{m}}} (-1)^{l+\tilde{l}} [l\tilde{l}]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l_0 & j_2 & l \\ m_0 & m_2 & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_0 & j_2 & \tilde{l} \\ m_0 & m_2 & -\tilde{m} \end{pmatrix} |k j_2 l_0 l m\, (k j_2 l_0 \tilde{l} \tilde{m})^+\rangle\rangle \end{aligned} \tag{2.50}$$

En appliquant la relation de fermeture dans l'espace des états $|j_2 m_2\rangle$ des molécules du bain à la relation 2.49, et en utilisant la relation précédente, on obtient :

$$\begin{aligned}\{\mathbf{m}(\omega)\} &= \sum_{\substack{j_2\, m_2\, l_0\, m_0 \\ j_2'\, m_2'\, l_0'\, m_0'}} \iint \mathrm{d}E_c'\,\mathrm{d}E_c\,\rho(E_c) \times \langle\langle j_2' m_2' | \langle\langle k' l_0' m_0' | \mathbf{m}(\omega) | k l_0 m_0 \rangle\rangle | j_2 m_2 \rangle\rangle \\ &= \iint \mathrm{d}E_c'\,\mathrm{d}E_c\,\rho(E_c) \times \sum_{\substack{j_2\, m_2\, l_0\, m_0 \\ j_2'\, m_2'\, l_0'\, m_0'}} \sum_{\substack{l\, m\, l'\, m' \\ \tilde{l}\, \tilde{m}\, \tilde{l}'\, \tilde{m}'}} (-1)^{l+l'+\tilde{l}+\tilde{l}'} [l l' \tilde{l} \tilde{l}']^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l_0 & j_2 & l \\ m_0 & m_2 & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_0 & j_2 & \tilde{l} \\ m_0 & m_2 & -\tilde{m} \end{pmatrix} \\ &\begin{pmatrix} l_0' & j_2' & l' \\ m_0' & m_2' & -m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_0' & j_2' & \tilde{l}' \\ m_0' & m_2' & -\tilde{m}' \end{pmatrix} \langle\langle (k' j_2' l_0' l' m')^+ k' j_2' l_0' \tilde{l}' \tilde{m}' | \mathbf{m}(\omega) | k j_2 l_0 l m (k j_2 l_0 \tilde{l} \tilde{m})^+ \rangle\rangle \\ &= \iint \mathrm{d}E_c'\,\mathrm{d}E_c\,\rho(E_c) \times \sum_{\substack{j_2\, l_0\, l\, m \\ j_2'\, l_0'\, \tilde{l}\, \tilde{m}}} \sum_{\substack{l'\, m'\, \tilde{l}'\, \tilde{m}'}} (-1)^{l+l'+\tilde{l}+\tilde{l}'} [l l' \tilde{l} \tilde{l}']^{\frac{1}{2}} [l l']^{-1}\, \delta_{l\tilde{l}}\, \delta_{l'\tilde{l}'}\, \delta_{m\tilde{m}}\, \delta_{m'\tilde{m}'} \\ &\qquad \times \langle\langle (k' j_2' l_0' l' m')^+ k' j_2' l_0' \tilde{l}' \tilde{m}' | \mathbf{m}(\omega) | k j_2 l_0 l m (k j_2 l_0 \tilde{l} \tilde{m})^+ \rangle\rangle \\ &= \iint \mathrm{d}E_c'\,\mathrm{d}E_c\,\rho(E_c) \times \sum_{\substack{j_2\, l_0\, l\, m \\ j_2'\, l_0'\, l'\, m'}} \langle\langle k' j_2' l_0' l' m' | \mathbf{m}(\omega) | k j_2 l_0 l m \rangle\rangle \end{aligned} \tag{2.51}$$

On remarque la similitude avec l'expression 2.49, où n'était alors considéré que le moment orbital $\hat{l}_0$. Dans le cas où le perturbateur possède une structure interne, la sommation dans l'expression 2.51 porte sur l'ensemble des moments intermédiaires. Dans la suite, on utilisera l'index β pour nous référer à l'ensemble de ces moments et le moment total des molécules du bain sera alors repéré par $\hat{l}$. Bien entendu, dans le cas où le perturbateur est un atome sans structure interne, β est l'ensemble vide et on identifie $\hat{l} = \hat{l}_0$.

2.3.2 Sections efficaces d'élargissement

Une expression générale pour $\mathbf{m}(\omega)$ a été obtenue par Fano [14]. Celle–ci contient des termes évalués *on-the-energy-shell* ainsi que des termes évalués *off-the-energy-shell*. Ces derniers termes correspondent à des caractéristiques d'états en cours de collision et ne sont pas pris en compte dans le cadre de l'*approximation d'impact*. En ne considérant plus les termes uniquement *off-the-energy-shell*, on obtient l'expression de la matrice de relaxation considérée par Ben–Reuven [4] :

$$\begin{aligned}\langle\langle I'^{+}F'|\mathbf{m}(\omega)|IF^{+}\rangle\rangle \simeq\ & \langle I'|T(E'_F+\omega)|I\rangle\langle F|F'\rangle - \langle I'|I\rangle\langle F|T(E_I-\omega)|F\rangle^* \\ & +i\pi\,\delta(E'_I-E_F-\omega)\langle I'|T(E'_I)|I\rangle\langle F'|T(E_F)|F\rangle^* \\ & +i\pi\,\delta(E'_F-E_I+\omega)\langle I'|T(E_I)|I\rangle\langle F'|T(E'_F)|F\rangle^* \end{aligned} \tag{2.52}$$

Dans cette expression, $T(E)$ est l'opérateur de transition défini en théorie des collisions et pour lequel le calcul s'effectue à l'énergie totale E. On a de plus adopté la notation :

$$|I\rangle = |k\beta\, lm, j_i m_i\rangle = |k\beta\, lm\rangle|j_i m_i\rangle \quad \text{et} \quad |F\rangle = |k\beta\, lm, j_f m_f\rangle \tag{2.53}$$

$$\text{soit} \quad |IF^{+}\rangle\rangle = |k\beta lm(k\beta lm)^{+}\rangle\rangle|j_i m_i(j_f m_f)^{+}\rangle\rangle \tag{2.54}$$

où j_i et j_f sont les nombres quantiques de rotation de la molécule émettrice correspondant à la transition radiative. Cette définition des états spectroscopiques I et F avant collision, et I' et F' après collision, représente une base dans laquelle les moments $\hat{l}$ et $\hat{j}_i$ (ou $\hat{j}_f$) ne sont pas couplés et qui inclut les degrés de liberté de translation. Le produit scalaire $\langle I'|I\rangle$ vaut alors :

$$\langle I'|I\rangle = \delta(E'_c - E_c)\,\delta_{i'i} \tag{2.55}$$

où i est un index repérant l'ensemble des nombres quantiques β, l, m, j_i et j_f.

Donc, à partir de l'expression 2.54 caractérisant les états sur lesquels la matrice de relaxation donnée par 2.52 est définie, et en rappelant l'expression 2.51 obtenue pour $\{\mathbf{m}(\omega)\}$, on voit que l'on a la relation :

$$\begin{aligned}&\langle\langle j'_i m'_i(j'_f m'_f)^{+}|\,\{\mathbf{m}(\omega)\}\,|j_i m_i(j_f m_f)^{+}\rangle\rangle \\ &= \sum_{\substack{\beta\, l\, m\\ \beta' l' m'}} \int_0^\infty \rho(E_c)\,\mathrm{d}E_c \int_0^\infty \langle\langle I'^{+}F'|\mathbf{m}(\omega)|IF^{+}\rangle\rangle\,\mathrm{d}E'_c \end{aligned} \tag{2.56}$$

On obtient ensuite aisément, à partir de la définition 2.30 des tenseurs irréductibles, l'expression de la matrice de relaxation développée sur cette base, ce qui est nécessaire au calcul du profil spectral donné par l'expression 2.35.

Simplification des éléments de la matrice de relaxation

Dans l'expression 2.52, la pulsation ω à laquelle on évalue la matrice de relaxation n'est pas nécessairement égale à la pulsation de la transition radiative à laquelle on s'intéresse. Dans le cas des éléments *off-the-energy-shell* pour lesquels on a $E_I - E_F \neq E_{I'} - E_{F'}$, la différence d'énergie entre deux transitions radiatives $\delta\omega = \omega_{i'f'} - \omega_{if}$ intervient dans l'évaluation des éléments de la matrice de transition. Néanmoins, cet écart est généralement négligé en considérant que la relation $\omega = \omega_{i'f'} = \omega_{if}$ est valide et on évalue alors la matrice de relaxation à une unique pulsation $\omega_0 \sim \omega_{if}$. Ceci permet de simplifier l'expression 2.52 où l'intégration sur l'énergie cinétique après

collision impose que l'on ait $E_I = E_{I'}$ et $E_F = E_{F'}$. On a alors :

$$\int_0^\infty \langle\langle I'^+ F' | \mathbf{m}(\omega) | I F^+ \rangle\rangle \, \mathrm{d}E'_c \simeq \langle i' | T(E_I) | i \rangle \delta_{f'f} - \delta_{i'i} \langle f' | T(E_F) | f \rangle^* + 2\pi i \, \langle i' | T(E_I) | i \rangle \langle f' | T(E_F) | f \rangle^* \tag{2.57}$$

avec :

$$|i\rangle = |\beta\, lm, j_i m_i\rangle \quad ; \quad |f\rangle = |\beta\, lm, j_f m_f\rangle \quad ; \quad \ldots \tag{2.58}$$

Cette expression se réécrit de manière plus concise en utilisant la matrice de diffusion. En notant $T_{i'i} = \langle I' | T(E) | I \rangle$, on definit alors :

$$T_{i'i}(E) = \delta_{i'i} - 2\pi i S_{i'i}(E) \tag{2.59}$$

Ce qui permet de réécrire l'expression 2.57 sous la forme :

$$\int_0^\infty \langle\langle I'^+ F' | \mathbf{m}(\omega) | I F^+ \rangle\rangle \, \mathrm{d}E'_c \simeq \frac{1}{2\pi i} \left[\delta_{i'i} \, \delta_{f'f} - S_{i'i}(E_I) \, S^*_{f'f}(E_F) \right] \tag{2.60}$$

A partir des expressions 2.30, 2.60 et 2.56, on obtient finalement que les éléments de la matrice de relaxation s'expriment suivant :

$$\langle\langle j'^+_i j'_f ; KQ | \left\{ \mathbf{m}(\omega) \right\} | j_i j^+_f ; KQ \rangle\rangle = -i \int_0^\infty 4\pi v^2 \rho(v) \left(v \, \sigma_{i'f';if} \right) \, \mathrm{d}v \equiv \left\{ v \sigma_{i'f';if} \right\} \tag{2.61}$$

où $v = (2E_c/\mu)^{\frac{1}{2}}$ et avec :

$$\sigma_{i'f';if} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{\substack{\beta\, l\, m \\ \beta' l' m'}} \sum_{\substack{m_i\, m_f \\ m'_i\, m'_f}} (-1)^{j_i + j'_i - m_i - m'_i} [K] \begin{pmatrix} j_i & j_f & K \\ m_i & -m_f & -Q \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} j'_i & j'_f & K \\ m'_i & -m'_f & -Q \end{pmatrix} \left[\delta_{i'i} \, \delta_{f'f} - S_{i'i}(E_I) \, S^*_{f'f}(E_F) \right] \tag{2.62}$$

La section efficace définie dans cette dernière expression est appelée *section efficace généralisée*. Son expression est dans ce cas donnée sur une base où le moment total $\hat{l}$ associé aux molécules du bain n'est pas couplé au moment de rotation de la molécule émettrice : on rappelle que dans le cas ou les molécules du bain possèdent un moment de rotation $\hat{\jmath}_2$, le moment $\hat{l}$ est alors obtenu en couplant $\hat{\jmath}_2$ avec le moment orbital $\hat{l}_0$ provenant de la description en ondes planes du mouvement relatif de translation (cf. section 2.3.1). Dans le paragraphe suivant, on dérive l'expression de la section efficace généralisée sur une base couplée.

Expression de la section efficace généralisée sur une base couplée

Dans l'expression 2.62, les éléments de la matrice S sont obtenus sur une base de vecteurs propres non couplés (cf. section précédente). On transforme ici cette expression en passant dans un schéma où le moment de rotation de la molécule émettrice est couplé au moment total $\hat{l}$ des molécules du bain. Les deux bases sont alors reliées par la transformation :

$$|\beta\, lm, j_i m_i\rangle = \sum_{J_i M_i} (-1)^{j_i - l - M_i} [J_i]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_i & l & J_i \\ m_i & m & -M_i \end{pmatrix} |\beta\, j_i\, l J_i M_i\rangle \tag{2.63}$$

En tirant parti du fait que le moment angulaire total $\hat{J}$ se conserve (c.-à-d. que la matrice S est diagonale par rapport à J) et de l'indépendance de la matrice S par rapport à la projection M de $\hat{J}_z$, on voit que l'on a alors :

$$\begin{aligned} S_{i'i} \equiv \langle \beta'\, l'm', j_i'm_i' | S | \beta\, lm, j_i m_i \rangle &= \sum_{J_i M_i} (-1)^{j_i+j_i'-l-l'} [J_i] \begin{pmatrix} j_i' & l' & J_i \\ m_i' & m' & -M_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_i & l & J_i \\ m_i & m & -M_i \end{pmatrix} \\ &\quad \times \underbrace{\langle \beta'\, j_i'\, l' J_i M_i | S | \beta\, j_i\, l J_i M_i \rangle}_{\equiv S_{i'i}^{J_i}} \end{aligned} \tag{2.64}$$

En utilisant cette expression, on obtient que le second terme (c.-à-d. la somme où n'apparaissent que les éléments de la matrice de diffusion) de l'équation 2.62 se réécrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_2 = \frac{\pi}{k^2} \sum_{\substack{\beta\, l\, m \\ \beta' l' m'}} \sum_{\substack{m_i\, m_f \\ m_i'\, m_f'}} \sum_{\substack{J_i\, J_f \\ M_i\, M_f}} (-1)^{j_f+j_f'-m_i-m_i'} [K J_i J_f] \begin{pmatrix} j_i & j_f & K \\ m_i & -m_f & -Q \end{pmatrix} \\ \times \begin{pmatrix} j_i' & j_f' & K \\ m_i' & -m_f' & -Q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_f & l & J_f \\ m_f & m & -M_f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_i & l & J_i \\ m_i & m & -M_i \end{pmatrix} \\ \times \begin{pmatrix} j_f' & l' & J_f \\ m_f' & m' & -M_f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_i' & l' & J_i \\ m_i' & m' & -M_i \end{pmatrix} S_{i'i}^{J_i}(E_I)\, S_{f'f}^{J_f\,*}(E_F) \end{aligned} \tag{2.65}$$

On simplifie cette expression en utilisant la règle de sommation :

$$\begin{aligned} \sum_{m_i\, m_f\, m} (-1)^{j_i+j_f+l-m_i-M_f} \begin{pmatrix} j_f & l & J_f \\ m_f & m & -M_f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_i & l & J_i \\ m_i & m & -M_i \end{pmatrix} \\ \times \begin{pmatrix} j_i & j_f & K \\ m_i & -m_f & -Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J_f & J_i & K \\ -M_f & M_i & -Q \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J_f & J_i & K \\ j_i & j_f & l \end{Bmatrix} \end{aligned} \tag{2.66}$$

ce qui permet d'obtenir que 2.65 s'exprime suivant :

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_2 &= \frac{\pi}{k^2} \sum_{\substack{\beta\, \beta'\, l\, l' \\ J_i\, J_f\, M_i\, M_f}} (-1)^{l+l'+j_i+j_i'} [J_i J_f] \begin{pmatrix} J_f & J_i & K \\ -M_f & M_i & -Q \end{pmatrix}^2 \begin{Bmatrix} J_f & J_i & K \\ j_i & j_f & l \end{Bmatrix} \\ &\quad \times \begin{Bmatrix} J_f & J_i & K \\ j_i' & j_f' & l' \end{Bmatrix} S_{i'i}^{J_i}(E_I)\, S_{f'f}^{J_f\,*}(E_F) \\ &= \frac{\pi}{k^2} \sum_{\substack{\beta\, \beta'\, l\, l' \\ J_i\, J_f}} (-1)^{l+l'+j_i+j_i'} [J_i J_f] \begin{Bmatrix} J_f & J_i & K \\ j_i & j_f & l \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_f & J_i & K \\ j_i' & j_f' & l' \end{Bmatrix} S_{i'i}^{J_i}(E_I)\, S_{f'f}^{J_f\,*}(E_F) \end{aligned} \tag{2.67}$$

On considère maintenant le premier terme de l'expression 2.62. Dans le cas où l'on a $j_i' = j_i$ et $j_f' = j_f$, on trouve que ce terme vaut[3] :

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_1 = \sum_{\substack{\beta\, l\, m \\ \beta' l' m'}} \sum_{\substack{m_i\, m_f \\ m_i'\, m_f'}} (-1)^{-m_i-m_i'} [K] \begin{pmatrix} j_i & j_f & K \\ m_i & -m_f & -Q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_i & j_f & K \\ m_i' & -m_f' & -Q \end{pmatrix} \\ \times \delta_{\beta'\beta}\, \delta_{l'l}\, \delta_{m'm}\, \delta_{m_i' m_i}\, \delta_{m_f' m_f} = \sum_{\beta\, l\, l'\, m} \delta_{l'l} = \sum_{\beta\, l} [l] \end{aligned} \tag{2.69}$$

[3] on utilise la relation :

$$\sum_{X=N}^{M} [X] = (M - N + 1)(M + N + 1) \tag{2.68}$$

Or, si l'on considère maintenant l'expression 2.67, on voit que d'autre part, ce terme se simplifie de la même manière si l'on inclut dans son expression les fonctions de Dirac adéquates, soit :

$$\begin{aligned}\mathcal{A}_1' = & \sum_{\substack{\beta\, l\, J_i \\ \beta' l' J_f}} (-1)^{l+l'} [J_i J_f] \left\{ \begin{array}{ccc} J_f & J_i & K \\ j_i & j_f & l \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} J_f & J_i & K \\ j_i & j_f & l' \end{array} \right\} \delta_{\beta'\beta}\, \delta_{l'l} \\ & = \sum_{\beta\, l} \sum_{J_f=|j_f-l|}^{j_f+l} \frac{[J_f]}{[j_f]} = \sum_{\beta\, l} [l] \end{aligned} \tag{2.70}$$

Donc on vérifie bien que $\mathcal{A}_1 = \mathcal{A}_1'$ dès lors que l'on se place dans le cas où $j_i' = j_i$ et $j_f' = j_f$. Finalement, à partir des relations 2.67 et 2.70, on obtient l'expression de la *section efficace généralisée* (donnée par $\mathcal{A}_1' + \mathcal{A}_2$) :

$$\begin{aligned}\sigma_{i'f';if} = & \frac{\pi}{k^2} \sum_{\substack{\beta\, \beta'\, l\, l' \\ J_i\, J_f}} (-1)^{l+l'+j_i+j_i'} [J_i J_f] \left\{ \begin{array}{ccc} J_f & J_i & K \\ j_i & j_f & l \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} J_f & J_i & K \\ j_i' & j_f' & l' \end{array} \right\} \\ & \times \left[\delta_{\beta'\beta}\, \delta_{j_i' j_i}\, \delta_{j_f' j_f}\, \delta_{l' l} - S_{i'i}^{J_i}(E_I)\, S_{f'f}^{J_f\,*}(E_F) \right] \end{aligned} \tag{2.71}$$

Cette dernière expression est celle qui est donnée par Green [17]. Notons de plus que l'expression "section efficace généralisée" provient de ce que celle–ci se retrouve dans le traitement d'un grand nombre de processus physiques. Elle permet, entre autres, de traiter la dépolarisation collisionnelle et se réduit à l'expression des sections efficaces inélastiques si l'on pose $K = 0$.

Bibliographie

[1] Arthurs, A. M. et Dalgarno, A. 1960, Proc. Roy. Soc. A, 256, 540

[2] Baranger M., 1958, Phys. Rev., 111, 494

[3] Ben–Reuven A., 1966, Phys. Rev., 141, 34

[4] Ben–Reuven A., 1966, Phys. Rev., 145, 7

[5] Bernstein R.B. ,1979, *Atom Molecule Collision Theory : A Guide for the Experimentalist*, Plenum Press, NY

[6] Breen, R., 1981, *Theories of spectral line shapes*, Wiley interscience publication

[7] Brink D.M., Satchler G.R., 1968, *Angular Momentum*, Oxford University Press

[8] Buehler R.J. et Hirschfelder, 1951, Phys. Rev., 83, 628

[9] Choi B.H., Poe R.T., et Tang K.T., 1978, J. Chem. Phys., 69, 411

[10] Choi B.H., Poe R.T. et Tang K.T., 1979, J. Chem. Phys., 70, 3153

[11] Child M.S., 1974, *Molecular Collision Theory*, Ed. Academic Press Inc

[12] Cohen–Tannoudji C., Diu B., Laloë F., 1973, *Mécanique Quantique II*, Ed. Hermann

[13] Dayou F., 2003, *Etude théorique de la collision réactive* $Si + O_2 \rightarrow SiO + O$ *et de la photodissociation de la molécule SiO dans le milieu interstellaire*, Thèse de doctorat

[14] Fano, 1963, Phys. Rev., 131, 259

[15] Fisanick–Englot G., Rabitz H., 1975, J. Chem. Phys., 63, 1547

[16] Fitz D.E., Marcus R.A., 1973, J. Chem. Phys., 59, 4380

[17] Green S., 1977, Chem. Phys. Lett., 47, 117

[18] Khare V., 1977, J. Chem. Phys. 67, 3897

[19] Khare V., 1978, J. Chem. Phys., 68, 4631

[20] Green S., 1975, J. Chem. Phys., 62, 2271

[21] Goldflam R., Green S., Kouri D.J., 1977, J. Chem. Phys., 67, 4149

[22] Heil T.G., Green S. et Kouri D.J., 1978, J. Chem. Phys., 68, 2562

[23] Launay J.-M., 1976, J. Phys. B, 9, 1823

[24] Launay J.-M., 1977, J. Phys. B, 10, 3665

[25] McGuire P., Kouri D.J., 1974, J. Chem. Phys, 60, 2488

[26] Messiah A., 1965, *Mécanique quantique*, Dunod

[27] Pack R.T. et Hirschfelder J.O., 1974, J. Chem. Phys., 49, 4009

[28] Pack R.T., 1974, J. Chem. Phys., 60, 633

[29] Parker G.A. et Pack R.T., 1977, J. Chem. Phys., 68, 1585

[30] Parker G.A., Pack R.T., 1977, J. Chem. Phys., 66, 2850

[31] Schatz G.C., Kuppermann A., 1979, J. Chem. Phys., 70, 3151

[32] Secrest D., 1975, J. Chem. Phys., 62, 710

[41] Shafer R., Gordon R.G., 1973, J. Chem. Phys., 58, 5422

[34] Varshalovich D.A., Moskalev A.N. et Khersonskii V.K., 1988, *Quantum theory of Angular Momentum*, World Scientific Publishing Co Pte Ltd

[35] Zhang J.Z.H., 1999, *Theory and Applications of Quantum Molecular Dynamics*, Ed. World Scientific

[36] Zwanzig R.,1960, J. Chem. Phys., 33, 1338

Deuxième partie

Transfert de Rayonnement

Chapitre 3

Généralités

L'intensité d'une transition moléculaire dépend du nombre de molécules présentes dans les états d'énergie qu'implique la transition. L'interprétation d'observations passe ainsi par la détermination des populations des niveaux d'énergie de la molécule, en chacun des points de l'objet étudié. Le peuplement de ces niveaux étant influencé, d'une part, par des phénomènes microscopiques où interviennent les collisions avec les autres molécules présentes dans le gaz et, d'autre part, par le champ de rayonnement, la détermination des densités volumiques des niveaux d'énergie est rendue délicate pour plusieurs raisons. Une première difficulté réside dans la méconnaissance des processus micro–physiques influençant les molécules. En règle générale, les données utilisées pour décrire les collisions avec les molécules du gaz sont mal connues. Ensuite, par l'intermédiaire du rayonnement émis par les molécules de l'ensemble de la région ou en raison de la présence de sources de rayonnement continu (poussières, proto–étoiles, corps noir cosmologique, ...), les molécules vont être localement influencées par les conditions physiques de l'ensemble de la source. Enfin, dans le cadre d'observations astrophysiques, s'ajoute l'incertitude liée à la structure de l'objet observé. Ceux–ci étant vus en projection sur le plan du ciel, leurs structures tri–dimensionnelles ne sont en général accessibles que par le biais d'hypothèses. Ceci rend délicat l'interprétation des observations car la détermination de la répartition spatiale des molécules est fortement dépendante des hypothèses faites, notamment, sur les structures en densité et en température. Dans le cadre d'observations dans les domaines infra-rouge ou millimétrique, les faibles résolutions angulaires motivent l'utilisation de modèles simples visant à reproduire la géométrie des nuages.

La première partie de ce chapitre présente les aspects théoriques liés à l'interprétation de spectres moléculaires. Dans la deuxième partie, certaines des méthodes de résolution utilisées lors de la modélisation de sources astrophysiques sont examinées. En particulier, on trouvera aux sections 4.1 et 4.2 la théorie relative aux méthodes LVG et Monte–Carlo utilisées durant cette thèse. La méthode CEP présentée à la section 4.3 est ici détaillée car d'une part, cette méthode est exacte et d'autre part, elle permet à priori de traiter de manière plus efficace que les méthodes de type Monte–Carlo le problème du peuplement des molécules lorsque les opacités des transitions sont élevées. Néanmoins, la méthode est pour le moment développée dans le cas simple d'un milieu homogène et plan–parallèle et une théorie plus générale reste à développer.

3.1 Equilibre statistique

L'état énergétique d'une molécule est influencé, d'une part, par l'interaction avec le champ de rayonnement et d'autre part, par les collisions avec les autres molécules du gaz. Si l'on considère les processus radiatifs, un photon peut être absorbé, entraîner l'émission d'un second photon de même fréquence ou encore, la molécule peut émettre du rayonnement de manière spontanée. La considération de l'ensemble de ces processus permet de déterminer la répartition des molécules parmi les états d'énergie qui lui sont accessibles. En chaque point de la source (par la suite, et pour alléger les expressions, on omet d'indiquer les dépendances des paramètres par rapport à la position

$\vec{r}$), le bilan des interactions se traduit par les équations d'équilibre statistique :

$$\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} = \sum_j \left[n_j \left(C_{ji} + R_{ji}\right) - n_i \left(C_{ij} + R_{ij}\right)\right] \tag{3.1}$$

où C_{ij} et R_{ij} (en s^{-1}) correspondent, respectivement, aux taux de collisions[1] entre les états i et j, et aux probabilités de transition radiative. Pour une symétrie donnée de la molécule (p. ex. ortho– ou para–), il n'existe pas de restriction sur les niveaux d'énergie accessibles lors d'une collision. Ce n'est pas le cas pour les transitions radiatives pour lesquelles des règles de sélection, liées aux moment multipôlaire de la molécule, imposent que seuls certains états sont connectés radiativement. Les termes radiatifs R_{ij} s'expriment alors :

$$R_{ij} = \begin{cases} A_{ij} + \dfrac{B_{ij}}{4\pi} \displaystyle\int_\Omega \int_\nu I_\nu(\vec{n},\vec{r})\, \chi_{ij}(\nu,\vec{n},\vec{r})\, \mathrm{d}\nu\, \mathrm{d}\Omega & \text{si} \quad E_i > E_i \\ \dfrac{B_{ji}}{4\pi} \displaystyle\int_\Omega \int_\nu I_\nu(\vec{n},\vec{r})\, \psi_{ji}(\nu,\vec{n},\vec{r})\, \mathrm{d}\nu\, \mathrm{d}\Omega & \text{si} \quad E_i < E_j \end{cases} \tag{3.2}$$

où $I_\nu(\vec{n},\vec{r})$ (en erg cm^{-2} s^{-1} Hz^{-1} sr^{-1}) est l'intensité spécifique à la fréquence ν, se propageant suivant la direction $\vec{n}$, et où $\psi_{ji}(\nu,\vec{n},\vec{r})$ et $\chi_{ij}(\nu,\vec{n},\vec{r})$ sont les profils spectraux normalisés d'absorption et d'émission induite. Enfin, A_{ij} (en s^{-1}), B_{ij} et B_{ji} (en cm^2 erg^{-1} s^{-1}) sont respectivement, la probabilité d'Einstein d'émission spontanée et les probabilités d'émission induite et d'absorption. Ces quantités sont reliées par les relations :

$$A_{ij} = \frac{2h\nu_{ij}^3}{c^2} B_{ij} \qquad B_{ij} = \frac{g_j}{g_i} B_{ji} \tag{3.3}$$

où g_i et g_j sont les poids statistiques des états i et j.

Le système représenté par l'équation 3.1 est non–linéaire car $I_\nu(\vec{n},\vec{r})$ dépend des populations des niveaux d'energie. De plus, l'intensité en $\vec{r}$ est en général fonction des conditions physiques de l'ensemble de la source, rendant le problème non–local. Dans le cas d'une molécule pour laquelle on considère N niveaux d'énergie, l'équation 3.1 représente un système de $N-1$ équations linéairement indépendantes : le système se ferme en imposant la conservation de la densité volumique des molécules. Ceci revient à négliger les processus physiques ou chimiques amenant à leur formation ou à leur destruction : leur inclusion permet de rendre linéairement indépendantes les N équations représentées par l'expression 3.1.

3.2 Profil Spectral

Le profil spectral résulte de plusieurs mécanismes. Tout d'abord, chaque transition moléculaire ou atomique possède un profil naturel lié à la durée de vie finie des états d'énergie. Ce type de profil est indépendant des propriétés thermodynamiques du gaz. Ensuite, d'autres processus d'élargissement liés à la nature statistique du gaz interviennent, tels que l'élargissement doppler thermique et micro–turbulent. Enfin, il existe aussi des processus d'élargissement liés à la présence de champs électromagnétiques (p. ex. effet Stark) ou dus aux interactions entre les molécules du gaz (élargissement par collisions, cf. chapitre 2).

Lorsque l'on considère une molécule isolée pour laquelle les transitions radiatives sont uniquement d'origine dipolaire électrique, la durée de vie moyenne Δt de la molécule dans l'état i est liée

[1] Dans ce manuscrit, un abus de langage sera parfois rencontré et consiste à nommer taux de collision les termes C_{ij} alors que le terme consacré est *constante de vitesse de collision.*

à la probabilité d'Einstein de désexcitation spontanée A_{ij} :

$$\Delta t = \sum_j A_{ij}^{-1} \qquad \text{avec} \qquad A_{ij} = \frac{64\pi^4}{3hc^3}\mu_{ij}^2\nu_{ij}^3 \tag{3.4}$$

où μ_{ij} est un élément de la matrice moment dipolaire et ν_{ij} est la fréquence centrale de la transition radiative. Le profil naturel d'une raie moléculaire, lié à la durée de vie finie des niveaux d'énergie, est de type Lorentzien :

$$\Psi_{ij}(\nu) = \frac{1}{\pi}\frac{\gamma_{ij}}{(\nu-\nu_{ij})^2+\gamma_{ij}^2} \qquad \text{avec} \qquad \gamma_{ij} = \frac{A_{ij}}{4\pi} \tag{3.5}$$

Les élargissements doppler thermique et micro–turbulent sont tous deux reliés à des propriétés statistiques du mouvement des molécules ou du gaz. Dans les deux cas, il est justifiable d'adopter pour les vitesses une distribution maxwellienne. Le profil résultant de l'ensemble de ces deux contributions est alors le produit de convolution de deux gaussiennes et le profil spectral résultant $\Phi_{ij}(\nu)$ est lui aussi gaussien :

$$\Phi_{ij}(\nu) = \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}}\mathrm{e}^{-\frac{(\nu-\nu_{ij})^2}{\sigma^2}} \qquad \text{avec} \qquad \sigma = \frac{\nu_{ij}}{c}\left[\frac{2k_BT}{m}+\sigma_{turb}^2\right]^{\frac{1}{2}} \tag{3.6}$$

où m est la masse de la molécule, T est la température cinétique du gaz et $\sqrt{2k_BT/m}$ est la vitesse quadratique moyenne des molécules. La vitesse micro–turbulente est σ_{turb}. Le profil spectral résultant de l'ensemble de ces contributions, appelé profil de Voigt, correspond alors à la convolution d'un profil lorentzien et d'un profil gaussien :

$$\chi_{ij}(\nu) = \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}}\frac{a}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{e}^{-y^2}}{a^2+(u-y)^2}\mathrm{d}y = \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}}\mathrm{H}(a,u) \quad \text{avec} \quad a=\gamma_{ij}/\sigma \quad \text{et} \quad u=\frac{\nu-\nu_{ij}}{\sigma} \tag{3.7}$$

Dans la limite où l'élargissement doppler est très nettement supérieur à la largeur du profil naturel, c.-à-d. $a \to 0$, le profil 3.7 se réduit simplement au profil gaussien[2] : $\chi_{ij}(\nu) \sim \Phi_{ij}(\nu)$. Le profil d'une transition radiative dépend donc à la fois du domaine de longueur d'onde étudié et du milieu considéré ($a \propto \nu^3/\sqrt{T}$). Dans le cas de transitions moléculaires dans l'infra–rouge et le millimétrique, le profil des transitions est principalement gaussien. Notons que l'élargissement dû aux interactions entre les molécules du gaz conduit aussi à un profil lorentzien. Dans ce cas, malgré les longueurs d'ondes des transitions moléculaires, le profil des transitions correspond à un profil de Voigt, si la densité du milieu est suffisante (p. ex. atmosphères cométaires ou planétaires).

3.3 Transfert de rayonnement

La résolution des équations d'équilibre statistique données par l'expression 3.1 nécessite de connaître l'intensité spécifique $I_\nu(\vec{n},\vec{r})$ en chaque point de la source.

Soit une surface dS de normale $\vec{n}$. On cherche à caractériser l'énergie émise dans la direction $\vec{\Omega}$, telle que $\vec{n}.\vec{\Omega} = \cos\theta$. On définit alors l'intensité spécifique I_ν comme étant l'énergie émise, par

[2]La fonction $\mathrm{H}(a,u)$ n'admet pas d'expression analytique simple. Afin d'étudier cette fonction, on utilise un développement où apparaissent les *fonctions de Harris* :

$$\mathrm{H}(a,u) = \sum_{i=0}^{\infty} H_i(u)a^i \tag{3.8}$$

Dans le cas où a est faible, le profil est correctement décrit par $H_0(u) = e^{-u^2}$.

unité de temps et de fréquence, par la surface d'aire effective $\mathrm{d}S\cos\theta$ dans le cône d'angle solide $\mathrm{d}\Omega$:

$$\mathrm{d}E_\nu = I_\nu \cos\theta \,\mathrm{d}A\,\mathrm{d}\nu\,\mathrm{d}t\,\mathrm{d}\Omega \tag{3.9}$$

Dans la suite, on supposera l'intensité spécifique indépendante du temps. Ceci est valable pour la plupart des milieux étudiés en astrophysique où les temps dynamiques sont toujours très supérieurs au temps mis par les photons pour s'échapper du milieu.

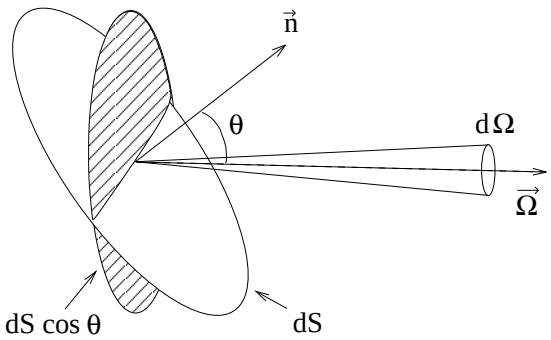


Figure 3.1 – *Représentation des coordonnées définissant l'intensité spécifique émise par la surface dS de normale $\vec{n}$ dans le cône d'angle solide $d\Omega$ orienté suivant $\vec{\Omega}$.*

L'équation de transfert de rayonnement s'établit en effectuant le bilan d'énergie le long d'un parcours élémentaire $\mathrm{d}s$. Les gains sont alors mesurés par le coefficient d'émissivité volumique ϵ_ν (en erg cm^{-3} s^{-1} Hz^{-1} sr^{-1}) et les pertes dépendent du coefficient d'absorption κ_ν (en cm^{-1}) :

$$\frac{\mathrm{d}I_\nu(s)}{\mathrm{d}s} = \epsilon_\nu - \kappa_\nu\, I_\nu(s) \tag{3.10}$$

Il est commode de réécrire cette équation en introduisant la *fonction source* $S_\nu = \epsilon_\nu/\kappa_\nu$. On verra en effet par la suite que celle–ci s'exprime simplement et de manière identique pour les molécules et pour les grains de poussière. Ceci amène à définir l'opacité, en posant $\mathrm{d}\tau_\nu = -\kappa_\nu\,\mathrm{d}s$. Le signe est introduit par convention afin que l'opacité soit nulle à l'endroit où émerge le rayonnement. La position dans la source est désormais repérée par l'opacité τ_ν, décrivant l'efficacité d'absorption à la fréquence ν :

$$\tau_\nu = \int_{s=L}^{s=0} \kappa_\nu(s)\,\mathrm{d}s \tag{3.11}$$

A partir des relations précédentes, on réexprime l'équation de transfert 3.10 suivant :

$$\frac{\mathrm{d}I_\nu(\tau_\nu)}{\mathrm{d}\tau_\nu} = I_\nu(\tau_\nu) - S_\nu(\tau_\nu) \tag{3.12}$$

En considérant la propagation des photons sur une distance D dont la profondeur optique est τ_D, on obtient alors une solution formelle pour l'intensité émergente $I_\nu(\tau_\nu = 0)$:

$$I_\nu(0) = I_\nu(\tau_D)\,\mathrm{e}^{-\tau_D} + \int_0^{\tau_D} S_\nu(\tau'_\nu)\,\mathrm{e}^{-(\tau_D-\tau'_\nu)}\,\mathrm{d}\tau'_\nu \tag{3.13}$$

A partir de cette expression, on voit que l'intensité émergente nécessite de caractériser la fonction source S_ν en chacun des points de la source. Il n'est en général pas possible d'obtenir une solution analytique pour l'intensité lorsque la géométrie de la source est complexe, et la résolution du problème passe alors par une approche numérique. Dans le cas simple où la fonction source est

constante sur l'ensemble du nuage (elle est alors notée S_ν^0)[3], on obtient pour l'intensité émergente l'expression :

$$I_\nu(0) = I_\nu(\tau_D)\,\mathrm{e}^{-\tau_D} + S_\nu^0\left(1 - \mathrm{e}^{-\tau_D}\right) \tag{3.14}$$

A partir de cette expression, il est intéressant de voir l'effet introduit par l'opacité sur le profil émergent. L'expression :

$$\begin{aligned} \frac{I_\nu(0) - I_\nu(\tau_D)}{S_\nu^0 - I_\nu(\tau_D)} &= 1 - \mathrm{e}^{-\tau_D} \\ \text{avec} \qquad \tau_D &= \tau_D^0\,\Phi(\nu) \end{aligned} \tag{3.15}$$

permet de mettre en évidence l'apparition d'un effet de saturation au centre de la raie, ainsi qu'un élargissement de celle–ci. Dans le cas où le milieu est très optiquement épais à la fréquence ν, l'élargissement provient du fait qu'un grand nombre de molécules du gaz est susceptible d'émettre ou d'absorber à cette fréquence. Les photons dont la fréquence est proche de la fréquence centrale de la transition sont immédiatement réabsorbés et seuls ceux présentant un décalage suffisant par rapport à la fréquence centrale peuvent s'échapper du milieu. Le nombre de photons émis étant important dans les ailes de la raie, ceci entraîne un élargissement apparent de la transition.

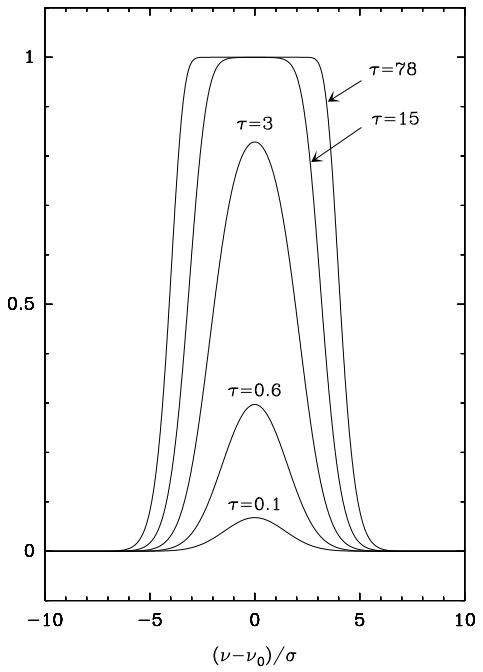


Figure 3.2 – *Elargissement par opacité*

La fonction source dépend des propriétés en émission et en absorption des constituants du gaz dont la nature n'a jusqu'ici pas été considérée. On distingue alors les processus liés à une émission discrète (atomes ou molécules) de ceux étant à l'origine d'un continuum en émission (p. ex. les poussières). La fonction source du gaz s'exprime alors suivant [7] :

$$S_\nu = \frac{\epsilon_\nu^c + \epsilon_\nu^l}{\kappa_\nu^c + \kappa_\nu^l} = \frac{S_\nu^l + r_\nu S_\nu^c}{1 + r_\nu} \qquad \text{avec} \quad r_\nu = \frac{\kappa_\nu^c}{\kappa_\nu^l}\ ;\ S_\nu^c = \frac{\epsilon_\nu^c}{\kappa_\nu^c}\ ;\ S_\nu^l = \frac{\epsilon_\nu^l}{\kappa_\nu^l} \tag{3.16}$$

où les différentes quantités apparaissant dans cette expression sont indexées par rapport à une origine de nature disrète (index l) ou continue (index c).

3.4 Spectre discret

3.4.1 Fonction source

Pour une molécule, le coefficient d'émissivité ϵ_ν^l est défini à partir de la probabilité d'Einstein d'émission spontanée A_{ij}. Le coefficient d'absorption κ_ν^l s'obtient à partir des coefficients d'émission

[3]On verra dans la suite que cette hypothèse est peu réaliste, même dans le cas où l'on suppose que les conditions en densité et en température sont uniformes sur l'ensemble du nuage. En effet, même dans ce cas simple, il existe des effets de bord de nuage et on obtient que le champ de rayonnement moyen vu par les molécules diffère en fonction de la position dans la source.

induite B_{ij} et d'absorption B_{ji} :

$$\epsilon_\nu^l = \frac{h\nu_{ij}}{4\pi} n_i A_{ij} \phi_{ij}(\nu) \tag{3.17}$$

$$\kappa_\nu^l = \frac{h\nu_{ij}}{4\pi} \left[n_j B_{ji} \psi_{ij}(\nu) - n_i B_{ij} \chi_{ij}(\nu) \right] \tag{3.18}$$

où $\phi_{ij}(\nu)$, $\psi_{ij}(\nu)$ et $\chi_{ij}(\nu)$ sont les profils spectraux normalisés, et centrés à la fréquence ν_{ij}. En général, on applique le principe de redistribution complète en fréquence suivant lequel $\phi_{ij}(\nu) = \psi_{ij}(\nu) = \chi_{ij}(\nu)$. Ceci suppose que, lorsqu'une molécule absorbe un photon et qu'elle se désexcite ensuite radiativement, elle ait perdu la "mémoire" de la fréquence du photon initial et de la direction de propagation de celui–ci. Cette approximation suppose que les phénomènes de diffusion non–isotropes soient négligeables. Dans la suite, le profil spectral sera noté $\phi_{ij}(\nu)$ et on réécrit l'expression 3.2 en faisant intervenir le *champ de rayonnement moyen* :

$$\bar{J} = \frac{1}{4\pi} \int_\Omega \int_\nu I_\nu(\vec{n}, \vec{r})\, \phi_{ij}(\nu, \vec{n}, \vec{r})\, \mathrm{d}\nu\, \mathrm{d}\Omega \tag{3.19}$$

On définit la température d'excitation T_{ex}^{ij}, par analogie avec l'équation de Boltzmann pour un milieu à l'Equilibre Thermodynamique Local (ETL), suivant :

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j} \exp\left(-\frac{h\nu_{ij}}{k_B T_{ex}^{ij}} \right) \tag{3.20}$$

Dans le cas où le milieu est à l'ETL, le peuplement des niveaux d'énergie est uniquement dû aux collisions entre molécules et est complètement défini à partir de la température cinétique du gaz, T. Dans ce cas, la température d'excitation acquiert un sens physique : $T_{ex}^{ij} = T$. Les conditions hors–ETL sont caractérisées par un peuplement *sub–thermique* ($T_{ex}^{ij} < T$) ou *supra–thermique* ($T_{ex}^{ij} > T$), suivant les conditions d'excitation de la molécule.

A partir des relations 3.17, 3.18, 3.20 et 3.3, on obtient pour la fonction source :

$$S_\nu^l = \frac{2h\nu_{ij}^3}{c^2} \left[\exp\left(\frac{h\nu_{ij}}{k_B T_{ex}^{ij}} \right) - 1 \right]^{-1} = B_\nu(T_{ex}^{ij}) \tag{3.21}$$

où $B_\nu(T_{ex}^{ij})$ est la fonction de Planck . Pour le domaine de longueur d'onde tel que $h\nu_{ij}/k_B T \ll 1$, un développement limité amène à (*approximation de Rayleigh–Jeans*) : $B_\nu(T) \sim 2k_B T \nu_{ij}^2/c^2$. En utilisant cette expression pour la fonction source , la solution de l'équation de transfert 3.14 s'écrit :

$$\mathrm{T}_B(0) = \mathrm{T}_B(\tau_D)\, \mathrm{e}^{-\tau_D} + T_{ex}^{ij} \left(1 - \mathrm{e}^{-\tau_D} \right) \quad \text{avec} \quad T_B(\tau_\nu) = \frac{c^2}{2k_B \nu_{ij}^2} I_\nu(\tau_\nu) \tag{3.22}$$

où T_B est appelée *température de brillance*. Dans le domaine sub–millimétrique ou le domaine millimétrique, l'approximation de Rayleigh–Jeans n'est pas obligatoirement valable (c.-à-d. que pour un milieu froid où T $\sim$ 10 K, l'approximation est valable si $\lambda \gg 1.5$ mm, soit $\nu \ll 200$ GHz). Néanmoins les radioastronomes ont conservé cette notation pour caractériser l'intensité des transitions radiatives et, la température de brillance est alors notée T_B^*.

3.4.2 Recouvrement de transitions

Dans le cas où plusieurs transitions sont proches en fréquence, l'équation de transfert 3.10 devient, en utilisant les expressions 3.17 et 3.18 définissant respectivement l'émissivité et le coefficient

d'absorption :

$$\frac{\mathrm{d}I_\nu}{\mathrm{d}s} = \sum_{ij} \frac{h\nu_{ij}}{4\pi} \Phi_{ij}(\nu) \left[n_i A_{ij} - (n_j B_{ji} - n_i B_{ij}) \, I_\nu \right] \tag{3.23}$$

De manière similaire au cas où il n'existe pas de recouvrement en fréquence entre différentes transitions, on définit les fonctions sources individuelles suivant (cf. éq. 3.17 et 3.18) :

$$S_{ij} = \frac{\epsilon_{ij}(\nu)}{\kappa_{ij}(\nu)} = \frac{n_i \, A_{ij}}{n_j \, B_{ji} - n_i \, B_{ij}} \tag{3.24}$$

ce qui permet de réécrire 3.23 sous la forme :

$$\frac{\mathrm{d}I_\nu}{\mathrm{d}s} = \sum_{ij} \kappa_{ij}(\nu) \left[S_{ij} - I_\nu \right] \tag{3.25}$$

En définissant le coefficient d'absorption total, à la frequence ν, ainsi que l'opacité totale suivant :

$$\kappa(\nu) = \sum_{ij} \kappa_{ij}(\nu) \quad \text{et} \quad \tau(\nu) = -\int_{s=0}^{\infty} \kappa(\nu) \mathrm{d}s \tag{3.26}$$

on obtient que l'expression 3.25 s'écrit :

$$\frac{\mathrm{d}I_\nu}{\mathrm{d}\tau} = I_\nu - \sum_{ij} \left(\frac{\kappa_{ij}(\nu)}{\kappa(\nu)} S_{ij} \right) \tag{3.27}$$

A partir de cette dernière expression, on voit que lorsqu'il existe une possibilité de recouvrement en fréquence de plusieurs transitions, la fonction source devient :

$$S = \sum_{ij} \left(\frac{\kappa_{ij}(\nu)}{\kappa(\nu)} S_{ij} \right) = \frac{\sum \frac{h\nu_{ij}}{4\pi} \Phi_{ij}(\nu) n_i A_{ij}}{\sum \frac{h\nu_{ij}}{4\pi} \Phi_{ij}(\nu) n_j B_{ji} - n_i B_{ij}} \tag{3.28}$$

Dans le cas d'un milieu homogène pour lequel la fonction source S est constante, nous obtenons une solution analytique pour l'intensité spécifique :

$$I_\nu(\tau) = I_\nu(0) \, e^{-\tau(\nu)} + \left[\sum_{ij} \frac{\kappa_{ij}(\nu)}{\kappa(\nu)} S_{ij} \right] \left(1 - e^{-\tau(\nu)} \right) \tag{3.29}$$

3.5 Spectre continu : poussières

3.5.1 Caractéristiques en émission et absorption des grains

Le coefficient d'extinction κ_ν^c dépend à la fois de l'absorption et de la diffusion par les grains [3] :

$$\kappa_\nu^c = n_D \, C_{ext} \quad \text{avec} \quad C_{ext} = C_{abs} + C_{sca} \tag{3.30}$$

où la section efficace d'extinction C_{ext} (en cm^{+2}), inclut les contributions de l'absorption C_{abs} et de la diffusion C_{sca}. Il est habituel d'introduire le paramètre sans dimensions $Q_{ext} = C_{ext}/(\pi a^2)$ (on définit de même Q_{abs} et Q_{sca}), appelé efficacité d'extinction, afin de discuter le comportement

des sections. Ces sections efficaces dépendent de la nature des matériaux constituant les grains. La réponse d'un solide à la présence d'un champ électromagnétique est représentée par les tenseurs de polarisabilité électrique $\boldsymbol{\alpha^e}$, et magnétique $\boldsymbol{\alpha^m}$, définis par les relations [3] : $p = \boldsymbol{\alpha^e}\,\mathbf{E}$ et $m = \boldsymbol{\alpha^m}\,\mathbf{H}$, où p et m sont les moments dipolaires électrique et magnétique induits. Si l'on considère que les champs $\mathbf{E}$ et $\mathbf{H}$ sont orientés suivant la direction j, l'atténuation de l'onde incidente suivant cette direction correspond aux sections efficaces :

$$(C^e_{abs})_j = \frac{4\pi\omega}{c}\mathrm{Im}\left\{\alpha^e_{jj}\right\} \tag{3.31}$$

$$(C^m_{abs})_j = \frac{4\pi\omega}{c}\mathrm{Im}\left\{\alpha^m_{jj}\right\} \tag{3.32}$$

$$(C^e_{sca})_j = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 |\alpha^e_{jj}|^2 \tag{3.33}$$

$$(C^m_{sca})_j = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 |\alpha^m_{jj}|^2 \tag{3.34}$$

Dans le cas simple d'une particule sphérique homogène de rayon a, les éléments α^m_{jj} et α^e_{jj} sont indépendants de la direction et sont donnés par :

$$\alpha^e_{jj} = a^3\,\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \qquad \text{et} \quad \alpha^m_{jj} = -\frac{a^3}{2}\left(1 + \frac{3}{y}\,\mathrm{cotan}(y) - \frac{3}{y^2}\right) \qquad \text{avec} \quad y = \epsilon\left(\frac{\omega a}{c}\right)^2 \tag{3.35}$$

où $\epsilon = \epsilon_1(\nu) + i\,\epsilon_2(\nu)$, est la permittivité du matériau (ou fonction diélectrique complexe). Les parties réelles et imaginaires de ϵ caractérisent le type de réponse du matériau à l'application d'un champ électromagnétique : $\epsilon_1(\nu)$ détermine la quantité de lumière réfléchie et $\epsilon_2(\nu)$ la capacité du matériau à absorber ou réémettre le rayonnement. Ces quantités sont reliées par la relation de Kramers–Kronig :

$$\epsilon_1(\nu) = 1 + \frac{2}{\pi}P\int_0^\infty \frac{x\,\epsilon_2(x)}{x^2 - \omega^2}\,\mathrm{d}x \tag{3.36}$$

où P désigne la valeur principale de l'intégrale. Enfin, il est possible de contraindre expérimentalement la fonction $\epsilon_2(\nu)$, ce qui permet d'obtenir, à partir des relations précédentes, les sections efficaces de diffusion et d'absorption.

Pour des longueurs d'onde supérieures à la taille des grains, la contribution de la diffusion au coefficient d'extinction devient négligeable. En effet, si l'on néglige la composante dipolaire magnétique (approximation de Rayleigh) on obtient à partir de 3.31, 3.33 et 3.35 :

$$\frac{C_{abs}}{C_{sca}} = \left(\frac{\lambda}{a}\right)^3 F(\epsilon) \tag{3.37}$$

Notons que ϵ est également une fonction de λ et de a, avec cependant une dépendance moins prononcée que $(\lambda/a)^3$, ce qui permet de voir que la diffusion devient négligeable lorsque $\lambda \gg a$. La Figure 3.3 montre les contributions respectives de la diffusion et de l'absorption à l'efficacité d'extinction, pour des grains de *silicates astrophysiques* et de graphite (voir section 3.5.2 et [3]). On constate que l'addition de gros grains rend la diffusion efficace jusqu'aux longueurs d'onde de l'ordre de $\lambda_0 \sim 10\,a$. De plus, on remarque que lorsque la taille des grains augmente, la diffusion devient la contribution principale à l'extinction, pour $\lambda < \lambda_0$. Dans les régions de formation d'étoiles, il est couramment admis que les plus gros grains ont une taille de l'ordre de $a_{max} \sim 0.5 - 1\,\mu m$, ce qui implique qu'il est nécessaire de prendre en compte la diffusion aux longueurs d'onde $\lambda < 10\,\mu m$.

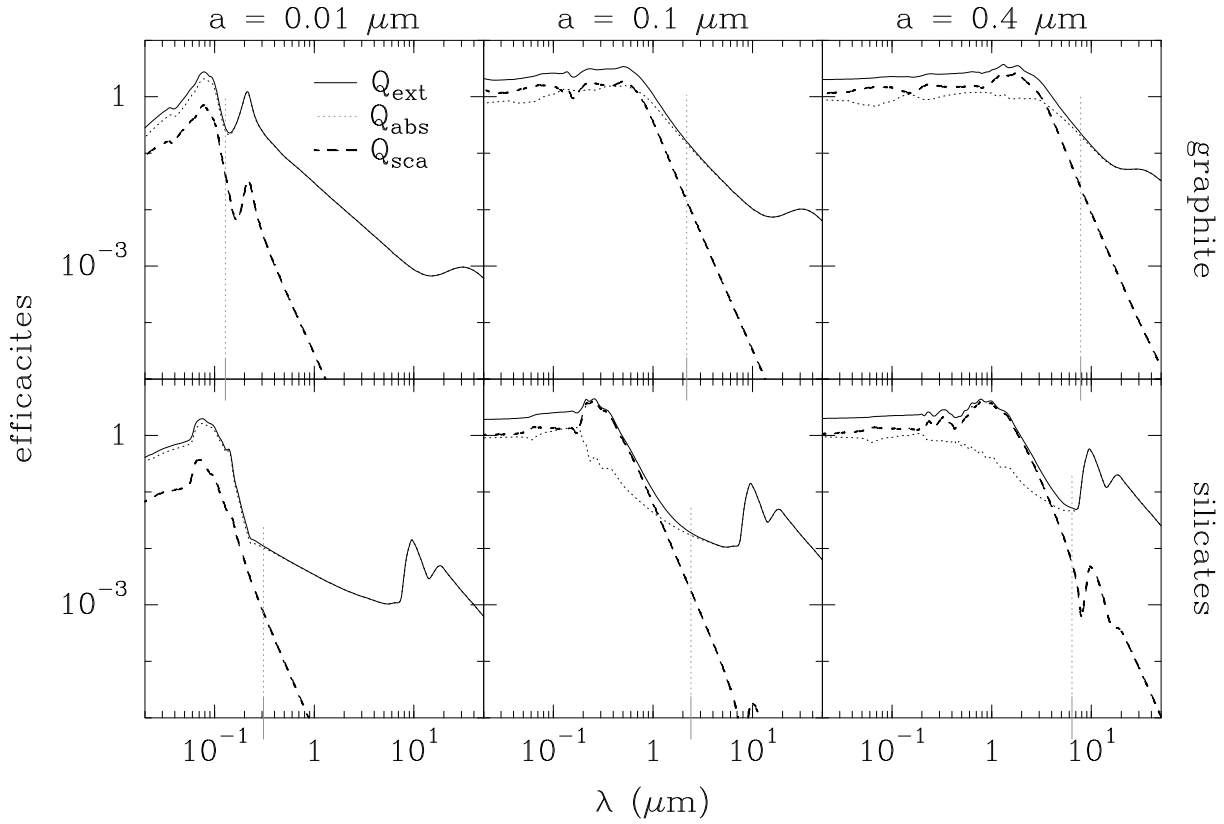


Figure 3.3 – *Contribution de l'absorption et de la diffusion a l'efficacité d'extinction pour des grains de graphite ou de silicate.*

Enfin, pour des grains à la température T_d, l'émissivité est donnée par :

$$\epsilon_\nu^c = n_D \, C_{abs} \, B_\nu \left(T_d\right) \tag{3.38}$$

Si la contribution à l'extinction de la diffusion est négligeable, la fonction source s'écrit alors :

$$S_\nu^c = B_\nu \left(T_d\right) \tag{3.39}$$

Cette expression est similaire à l'expression de la fonction source S_ν^l obtenue dans le cas d'une transition discrète.

3.5.2 Distribution de tailles

Afin de décrire l'extinction produite par la poussière, on doit prendre en compte les différents types de grains présents dans le gaz. La caractérisation de la nature exacte des grains de poussière présents dans le milieu interstellaire est actuellement un champ actif de la recherche en astrophysique. On distingue plusieurs catégories de grains : les "gros grains" (qq 10 nm $< a <$ qq μm) dont la contribution à l'extinction totale est importante de l'UV jusqu'aux ondes millimétriques. Ces grains ont une température de surface constante dans le temps et leur émission est thermique. Les VSG (*Very small grains*, avec $a \sim$ qq nm) dont l'émission varie de manière stochastique, sous l'influence de l'absorption de photons UV, et les PAH (*Polycyclique Aromatique Hydrocarbons*) présentant une signature spectrale caractéristique de cycles carbonés constitués de plusieurs centaines d'atomes de C. On considère généralement que les gros grains sont constitués majoritairement d'atomes de carbone, sous forme amorphe ou cristalline, et de silicates. Bien que la structure des grains soit encore mal contrainte, on considère actuellement que ceux–ci doivent être poreux, en raison de leur mode

de formation, par accrétion de grains de plus petite taille. Dans les régions froides, les grains sont recouverts de glaces formées d'H_2O, CO, NH_3 ...

Afin de modéliser les grains du MIS, on utilise fréquemment le modèle de Draine [3] qui est une extension du modèle proposé initialement par Mathis, Rumpl et Nordsieck (modèle MRN) [10]. Ce modèle est attrayant en raison de sa simplicité et de son efficacité à reproduire les observations dans l'IR et le millimétrique. Ce modèle consiste à supposer des grains sphériques de graphite et de *silicates astrophysiques* dont les propriétés optiques sont ajustées à partir des observations. Afin de représenter correctement l'extinction, on introduit de plus une distribution de taille pour les grains. Le nombre de grains de l'espèce i, par atome d'hydrogène, dont le rayon est compris entre a et $a + \mathrm{d}a$ est [10] :

$$\mathrm{d}n_i\,(a) = A_i\, a^{-3.5}\, n(\mathrm{H})\,\mathrm{d}a \tag{3.40}$$

où A_i (en $\mathrm{cm}^{2.5}$) est un coefficient de normalisation et où $n(\mathrm{H})$ est la densité volumique d'atomes d'hydrogène, sous forme atomique ou moléculaire. En se donnant les tailles maximales et minimales des grains, on a alors la taille moyenne des grains de l'espèce i donnée par :

$$\langle n_i \rangle = \int_{a_{min}}^{a_{max}} n_i(a)\,\mathrm{d}a = \frac{2}{5} n(\mathrm{H})\, A_i \left[a_{min}^{-2.5} - a_{max}^{-2.5}\right] \tag{3.41}$$

En supposant des grains sphériques de masse volumique uniforme ρ_i , on a pour la masse moyenne des grains de l'espèce i :

$$\langle m_i \rangle = \frac{1}{\langle n_i \rangle} \int_{a_{min}}^{a_{max}} \frac{4}{3}\pi a^3\, \rho_i\, n_i(a)\,\mathrm{d}a = \frac{8\pi\, n(\mathrm{H})}{3\,\langle n_i \rangle} \rho_i\, A_i\, (\sqrt{a_{max}} - \sqrt{a_{min}}) \tag{3.42}$$

Dans les conditions typiques du milieu interstellaire, le rapport de masse entre la poussière et le gaz est typiquement ~ 100. A partir de la relation précédente et en supposant que les grains des différentes espèces obéissent à la même distribution de taille, on obtient :

$$M_{G/D} = \frac{n(\mathrm{H})\, m(\mathrm{H})}{\sum_i \langle n_i \rangle \langle m_i \rangle} = \frac{n(\mathrm{H})\, m(\mathrm{H})}{\frac{8\pi}{3}\,(\sqrt{a_{max}} - \sqrt{a_{min}}) \sum_i \rho_i A_i} \tag{3.43}$$

ce qui permet de définir les coefficients A_i. Le coefficient d'absorption en un point de la source s'écrit :

$$\begin{aligned} \kappa_\nu^c &= \sum_i \int_a Q_{ext}^i(a) \pi a^2 n_i(a,r)\,\mathrm{d}a = n(\mathrm{H})\,\langle Q_{ext}(r) \rangle \\ \text{avec} \quad \langle Q_{ext}(r) \rangle &= \sum_i \pi A_i(r) \int_{a_{min}(r)}^{a_{max}(r)} Q_{ext}^i(a) a^{-1.5}\,\mathrm{d}a \end{aligned} \tag{3.44}$$

où $n_i(a,r)$ est la densité volumique des grains de l'espèce i, de taille a, au point de coordonnée r. $\langle Q_{ext}(r) \rangle$ caractérise les propriétés locales des poussières, en chaque point de la ligne de visée, à travers la dimension des grains et les caractéristiques des matériaux les constituant. Le comportement de $\langle Q_{ext}(r) \rangle$ en fonction de la longueur d'onde est sensible à la fois à la dimension maximale a_{max} des grains et à la proportion des matériaux. Sur la Figure 3.4 est représentée $\langle Q_{ext}(r) \rangle$ pour de la poussière dont le pourcentage en masse de silicates est $x_{sil} = A_{sil}/(A_{sil} + A_{gra})$. La dimension maximale des grains est la même pour les deux constituants et varie entre $0.25\,\mu m$ et $3.0\,\mu m$. La

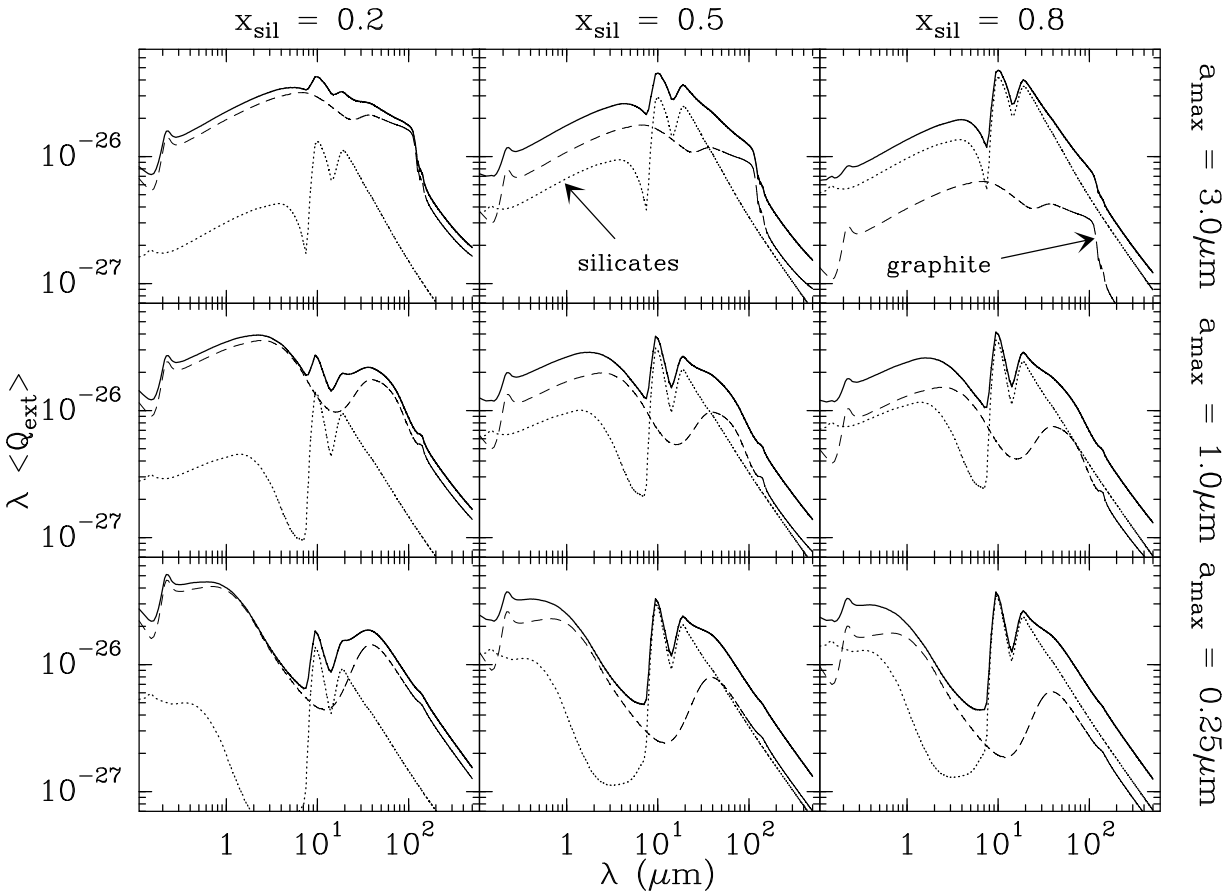


Figure 3.4 – *Profil d'absorption comme fonction de la taille des grains et de la proportion de silicates astrophysiques et de graphite.*

masse volumique de la poussière pour l'ensemble des modèles est identique et est fixée à partir du rapport $M_{G/D} = 100$, en utilisant $\rho_{sil} = 3.30$ g cm^{-3} et $\rho_{gra} = 2.26$ g cm^{-3}. On constate à partir des différents panneaux de la Figure 3.4 que l'extinction est dominée par les silicates pour $8 < \lambda < 70$ μm avec des bandes spectrales caractéristiques à 9.7 et 18 μm alors qu'au delà de 70 μm, la contribution majoritaire provient des grains de graphite. De plus, on remarquera que la dimension maximale des grains influence l'absorption due aux silicates entre 1 et 10 μm alors que pour le graphite, l'influence est forte entre 1 et 100 μm. Ces propriétés rendent possibles une estimation à la fois de a_{max} et des proportions des matériaux constituant la poussière.

On constatera de plus à partir de la Figure 3.4 qu'il n'existe pas de signature spectrale *étroite*, par comparaison aux champs de vitesse présents dans les nuages. Ceci entraîne qu'il est assez difficile de contraindre les propriétés de la poussière en chacun des points de la ligne de visée, et les observations ne permettent de déduire que les propriétés moyennes de la colonne densité de poussière.

En moyennant sur la dimension des grains l'émissivité donnée par l'équation 3.38, on obtient :

$$\epsilon_\nu^c = \sum_i \int_a Q_{abs}^i(a)\, \pi a^2\, n_i(a,r)\, B_\nu(T_d)\, \mathrm{d}a = n(\mathrm{H})\, \langle Q_{abs}(r)\rangle\, B_\nu(T_d) \tag{3.45}$$

où l'expression définissant $\langle Q_{abs}(r)\rangle$ est identique à celle de $\langle Q_{ext}(r)\rangle$ dans 3.44, en ne considérant cette fois que l'absorption. On obtient finalement que la fonction source S_ν^c se réduit à la fonction

de Planck, lorsque la diffusion peut être négligée, ce qui est similaire au cas vu lorsque les grains sont de taille unique (cf. éq. 3.39)

3.6 Réponse du télescope : résolution angulaire

Comme il a été vu précédemment, le flux émis par un nuage est caractérisé, à une fréquence et pour une direction de propagation donnée, par la température de brillance T_B^*. Cependant, cette quantité n'est pas directement mesurable et l'analyse d'observations nécessite donc de prendre en compte la réponse instrumentale. Cette réponse va être caractérisée par le *diagramme de puissance* $P_\nu(\theta, \phi)$ de l'antenne. Celui–ci dépend de la fréquence et de la position de la source par rapport à l'axe du télescope, qui est repérée par la distance angulaire (θ, ϕ). Par exemple, si l'on considère le cas d'un télescope optique, le diagramme de puissance est la fonction d'Airy. La puissance collectée par l'instrument provient alors principalement du *lobe principal*, dont la taille angulaire est notée θ_{mb} et, dans une moindre mesure, des *lobes d'erreur*. Le diagramme de puissance se normalise par rapport à la puissance totale reçue et on définit le *gain* de l'antenne suivant :

$$G_\nu(\theta, \phi) = \frac{P_\nu(\theta, \phi)}{\int_{4\pi} P_\nu(\theta, \phi)\, \mathrm{d}\Omega} \tag{3.46}$$

On introduit ensuite des coefficients caractérisant le rendement de l'antenne. Tout d'abord, on définit le rendement du télescope vis à vis d'une illumination provenant de l'hémisphère frontal. Soit l'*efficacité vers l'avant* F_{eff} ("forward efficiency") donnée par :

$$F_{eff} = \int_{2\pi} G_\nu(\theta, \phi)\, \mathrm{d}\Omega \tag{3.47}$$

On introduit de plus l'*efficacité du lobe principal* B_{eff} ("beam efficiency") qui est le rendement de l'antenne pour une source dont la dimension angulaire Ω_{mb} couvre le lobe principal :

$$B_{eff} = \int_{\Omega_{mb}} G_\nu(\theta, \phi)\, \mathrm{d}\Omega \tag{3.48}$$

On définit ensuite la *température d'antenne* T_A^* suivant :

$$T_A^* = \frac{1}{F_{eff}} \int_{4\pi} T_B^*(\theta, \phi)\, G_\nu(\theta_0 - \theta, \phi_0 - \phi)\, \mathrm{d}\Omega \tag{3.49}$$

En règle générale, il est possible d'approximer le gain à partir de Gaussiennes représentant le lobe principal et les différents lobes d'erreur.

$$G_\nu(\theta, \phi) = \sum_i \eta_i\, \mathcal{F}_i(\theta, \phi) \quad \text{avec} \quad \mathcal{F}_i(\theta, \phi) = \frac{1}{\pi \sigma_{\theta,i}\, \sigma_{\phi,i}} \exp\left[-\left(\frac{\theta^2}{\sigma_{\theta,i}^2} + \frac{\phi^2}{\sigma_{\phi,i}^2}\right)\right] \tag{3.50}$$

où $\eta_0 = B_{eff}$ et où, pour $i > 0$, on a défini l'efficacité η_i du $i^{\text{ème}}$ lobe d'erreur. Le gain étant normé par rapport à la puissance totale reçue, on voit que les efficacités η_i des lobes d'erreur sont liées à B_{eff} par :

$$\sum_{i>0} \eta_i = 1 - B_{eff} \tag{3.51}$$

De plus, il est courant d'assumer que le diagramme de puissance est à symétrie de révolution suivant ϕ, amenant à : $\forall i \quad \sigma_{\phi,i} = \sigma_{\theta,i} = \theta_i/(2\sqrt{\ln 2})$ où θ_i est le diamètre angulaire à mi–puissance du $i^{\text{ème}}$ lobe.

Enfin, dans le cadre de cette approximation, considérons le cas d'un télescope "parfait" dont le diagramme de rayonnement $G'(\theta, \phi) = \mathcal{F}_0$ est tel que toute la puissance reçue provient du lobe principal Ω_{mb}. On a alors $F_{eff} = B_{eff} = 1$ et la température d'antenne, alors appelée *température de lobe principal* et notée T_{mb} vaut :

$$T_{mb} = \int_{4\pi} T_B^*(\theta, \phi)\, \mathcal{F}_0(\theta_0 - \theta, \phi_0 - \phi)\, \mathrm{d}\Omega \tag{3.52}$$

En considérant les expressions 3.49 et 3.50 et en tronquant à l'ordre 0, on voit que les températures T_{mb} et T_A^* sont alors liées par :

$$T_A^* = \frac{B_{eff}}{F_{eff}}\, T_{mb} \tag{3.53}$$

Chapitre 4

Méthodes de résolution

4.1 Grands gradients de vitesse (LVG)

La résolution du système d'équation 3.1 constitue un problème non–local, du fait que les différentes régions du nuage sont couplées par le rayonnement des molécules. Néanmoins, il est possible de ramener le problème à un problème local sous certaines conditions [8; 2]. C'est le cas lorsqu'il existe de grands gradients de vitesse dans la source (d'où l'appellation LVG, pour *Large Velocity Gradient*). Le découplage est alors dû au décalage par effet Doppler des fréquences centrales des profils d'absorption.

On s'intéresse à la propagation du rayonnement suivant une direction $\vec{z}$ et pour un paramètre d'impact p. Le couplage radiatif va être effectif tant que pour deux points de la source, de coordonnées (r, z) et (r', z'), l'écart entre les fréquences centrales (corrigées de l'effet Doppler) est inférieur à la largeur σ_D du profil :

$$\left|\frac{\nu_0}{c}\left(\frac{V(r)}{r}z - \frac{V(r')}{r'}z'\right)\right| < \sigma_D \quad (4.1)$$

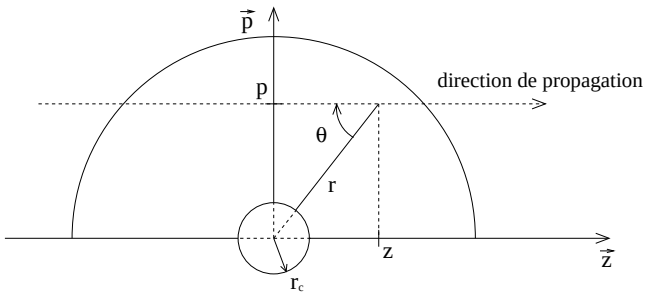


Figure 4.1 – *Coordonnées utilisées en géométrie sphérique.*

Dans la suite, on notera $V_z = V(r)\,z/r$ la vitesse au point r projetée suivant la direction de propagation. Dans le cas d'un champ de vitesse linéaire[1] par rapport à r, la distance L de la région sur laquelle les molécules sont couplées radiativement, appelée longueur de *Sobolev*, est [8] :

$$L = \sigma_D \left[\frac{\nu_0}{c}\left|\frac{\partial V_z}{\partial z}\right|\right]^{-1} \quad (4.3)$$

On constate que pour de grands gradients de vitesse, L devient faible. L'approximation LVG est alors introduite en faisant l'hypothèse que, à l'échelle de L, les conditions dans la source sont uniformes.

[1] Dans le cas d'un champ de vitesse non linéaire, un développement en série de Taylor donne :

$$F_p(z') = \frac{V(r)}{r}z - \frac{V(r')}{r'}z' = (z'-z)\,\frac{\mathrm{d}F_p(z')}{\mathrm{d}z'} + \sum_{k=1}^{\infty}\frac{(z'-z)^k}{k!}\,\frac{\mathrm{d}^k F_p(z')}{\mathrm{d}z'^k}\bigg|_{z'=z} \quad (4.2)$$

Le premier terme est noté $\Delta z\,\partial V_s/\partial s$, et permet de définir la dimension sur laquelle les molécules sont couplées radiativement, dans le cas où le champ de vitesse est une fonction linéaire de r. Dans le cas d'un comportement plus complexe pour $V(r)$, une condition suffisante pour que la méthode reste valable est que le signe de $\mathrm{d}^k F_p(z')/\mathrm{d}z'^k$ soit le même à tous les ordres k. Dans le cas contraire, il est possible qu'un photon créé en un point du nuage puisse s'échapper localement du milieu mais qu'il soit réabsorbé en un autre point de la direction de propagation.

Localement, le coefficient d'absorption s'exprime :

$$\kappa_\nu(p,z) = \kappa_0(p,z)\phi\left(\nu - \frac{\nu_0}{c}V_z(p,z) - \nu_0\right) \tag{4.4}$$

$$\text{avec} \quad \kappa_0(p,z) = \frac{h\nu_{ul}}{4\pi}\left[n_l(r)B_{lu} - n_u(r)B_{ul}\right] \tag{4.5}$$

L'opacité à la fréquence ν est importante pour les régions où le champ de vitesse est tel que :

$$\nu - \frac{\nu_0}{c}V_z(p,z) - \nu_0 \sim 0 \quad \Leftrightarrow \quad V_z(p,z) \sim c\left(\frac{\nu}{\nu_0} - 1\right) \tag{4.6}$$

et, sous certaines conditions concernant le champ de vitesse, il n'existe qu'une région sur la ligne de visée vérifiant cette condition. Donc, à une fréquence donnée ν , la contribution à l'opacité pour l'ensemble de la ligne de visée provient uniquement de la région $[z_0 - L; z_0 + L]$ où z_0 vérifie : $V_z(p,z_0) = c\,(\nu/\nu_0 - 1)$, et l'opacité en un point z est alors donnée par :

$$\begin{aligned}
\tau_\nu(p,z) &= \int_{-\infty}^{z} \kappa_\nu(p,z')\mathrm{d}z' = \kappa_0(p,z_0)\int_{-\infty}^{z} \phi\left(\nu - \frac{\nu_0}{c}V_z(p,z') - \nu_0\right)\mathrm{d}z' \\
&= \begin{cases} \kappa_0(p,z_0)\displaystyle\int_{z_0-L}^{z_0+L} \phi\left(\nu - \frac{\nu_0}{c}V_z(p,z') - \nu_0\right)\mathrm{d}z' & \text{si} \quad z > z_0 + L \\ 0 & \text{si} \quad z < z_0 - L \end{cases}
\end{aligned} \tag{4.7}$$

Dans la limite où $L \to 0$, c.-à-d. lorsque le gradient de vitesse est largement supérieur à la largeur du profil d'absorption, on obtient alors un comportement asymptotique où $\tau_\nu(p,z)$ devient proportionnel à une fonction de Heaviside. En effectuant le changement de variable $x(z) = \nu - \nu_0 - \nu_0\, V_z(p,z)/c$, on réécrit l'opacité sous la forme $\tau_\nu(p,z) = \tau(p,\infty) \times y(z)$ avec [2] :

$$\tau(p,\infty) = \kappa_0(p,z_0)\left[\left.\frac{\partial V_z(r)}{\partial z}\right|_p\right]^{-1}_{z=z_0} \quad \text{et} \quad y(z) = \int_{-\infty}^{x(z)} \phi(x')dx' \tag{4.8}$$

Le champ de vitesse étant défini comme une fonction radiale, il est commode de réécrire $\tau(p,\infty)$, en utilisant :

$$\begin{aligned}
\left.\frac{\partial V_z(r)}{\partial z}\right|_p &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(V(r)\frac{z}{r}\right)\frac{\mathrm{d}\,r}{\mathrm{d}z} \\
&= \frac{z}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left[\frac{V(r)}{r}z\right] = \frac{V(r)}{r}\left[1 + \frac{z^2}{r^2}\left(\frac{\mathrm{dln}V(r)}{\mathrm{dln}r} - 1\right)\right]
\end{aligned} \tag{4.9}$$

A partir de la solution formelle obtenue pour $I_\nu(p,z)$ (cf. éq. 3.13 et éq. 3.14), on obtient une solution analytique pour l'intensité spécifique en (p,z). Les photons pouvant interagir avec les molécules de la région proviennent du segment $[z-L,z]$ sur lequel on suppose que la fonction source est constante donnant :

$$\begin{aligned}
I_\nu(p,z) &= I_0\mathrm{e}^{-\tau_\nu(p,z)} + \int_0^{\tau_\nu(p,z)} S(p,z')\mathrm{e}^{-(\tau_\nu(p,z)-\tau_\nu(p,z'))}\mathrm{d}\tau_\nu(p,z') \\
&= I_0\mathrm{e}^{-\tau_\nu(p,z)} + S(p,z)(1 - \mathrm{e}^{-\tau_\nu(p,z)})
\end{aligned} \tag{4.10}$$

La quantité intervenant dans l'équation d'équilibre statistique est l'intensité spécifique, intégrée sur l'ensemble des directions et en fréquence (cf. éq. 3.2). En faisant intervenir la variable $y(z)$ définie en 4.8 (et notée y), on obtient pour l'intégration sur les fréquences :

$$\begin{aligned} F(p,z) &= \int_0^\infty \phi_\nu(p,z)\, I_\nu(p,z) \mathrm{d}\nu = S(p,z) + \int_0^1 (I_0 - S(p,z)) \exp\left[-\tau(p,\infty)\, y\right] \mathrm{d}y \\ &= S(p,z) + (I_0 - S(p,z)) \frac{1-\exp\left[-\tau(p,\infty)\right]}{\tau(p,\infty)} \end{aligned} \tag{4.11}$$

L'intensité incidente I_0 dépend de la direction de propagation. Pour les directions ne croisant pas le rayon de la source centrale, l'intensité incidente est donnée par le rayonnement de fond cosmologique, c.-à-d. par un rayonnement de corps noir de température T_{bg} . On suppose de même que la source centrale émet comme un corps noir à la température T_c. L'angle solide sous–tendu par la source centrale étant Ω_c, l'intégration angulaire de 4.11 donne :

$$\begin{aligned} \bar{J}(p,z) &= \frac{1}{4\pi} \left\{ \int_\Omega S(p,z) \left[1 - \frac{1-\exp\left[-\tau(p,\infty)\right]}{\tau(p,\infty)}\right] \mathrm{d}\Omega + \int_{\Omega_c} I_c \left[1 - \frac{1-\exp\left[-\tau(p,\infty)\right]}{\tau(p,\infty)}\right] \mathrm{d}\Omega \right. \\ &+ \left. \int_{\Omega-\Omega_c} I_{bg} \left[1 - \frac{1-\exp\left[-\tau(p,\infty)\right]}{\tau(p,\infty)}\right] \mathrm{d}\Omega \right\} \\ &= S(p,z)\,(1-\beta) + B_{\nu_0}(T_c)\beta_c + B_{\nu_0}(T_{bg})\,(\beta - \beta_c) \end{aligned} \tag{4.12}$$

où l'on a fait apparaître les probabilités d'échappement β et β_c :

$$\beta = \frac{1}{2} \int_{-1}^{1} \frac{1-\exp\left[-\tau(p,\infty)\right]}{\tau(p,\infty)} \mathrm{d}\mu \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{1}{2} \int_{\sqrt{1-\left(\frac{r_c}{r}\right)^2}}^{1} \frac{1-\exp\left[-\tau(p,\infty)\right]}{\tau(p,\infty)} \mathrm{d}\mu \tag{4.13}$$

4.2 Monte-Carlo (MC)

4.2.1 Théorie

La méthode Monte–Carlo (MC) a été développée dans le cas de l'émission des molécules par Bernes [1]. La simplicité conceptuelle de cette méthode la rend particulièrement attrayante et permet, au moins en principe, de traiter de l'émission en provenance de régions dont la géométrie est complexe.

Les méthodes de type MC se basent sur la génération de nombres aléatoires reproduisant certaines quantités physiques du problème à traiter. Celui–ci est alors directement formulé à partir des équations fondamentales le décrivant. Appliquée aux nuages froids et dans sa formulation initiale, les quantités générées de manière aléatoire sont la fréquence des photons, leur lieu d'origine dans le nuage et leur direction de propagation. Ensuite, on suit le parcours de ces photons en dénombrant, à chaque pas, le nombre d'absorptions et d'émissions induites, ce qui permet de calculer de nouvelles populations pour les niveaux d'énergie de la molécule dans les différentes régions du nuage.

Afin de modéliser la géométrie du nuage, celui–ci est décomposé en cellules élémentaires (indicées par m), à l'intérieur desquelles les conditions physiques sont supposées uniformes. Par exemple, si l'on considère une géométrie sphérique, on pourra adopter une discrétisation en couches concentriques. Ensuite, afin de représenter les photons, on introduit la notion de *macro–photons*. Chacun d'eux représente une quantité $W_{ul}^0(m) \propto N_{ul}^r(m)$ de *photons réels*, estimée pour chaque cellule, en

fonction du nombre d'émissions spontanées $N^r_{ul}(m) = n_u(m)\,A_{ul}V(m)$ (où $V(m)$ est le volume de la cellule). On procède donc de manière itérative en estimant initialement les populations $n_i(m)$. La direction de propagation, représentée par le vecteur $\vec{n}$ est déterminée de manière aléatoire ainsi que la fréquence ν_{ul} des photons. En supposant l'existence de champs de vitesse dans la source, caractérisés dans chaque cellule par le vecteur $\vec{v}(m)$, la fréquence des photons est "tirée" dans un intervalle σ autour de la fréquence centrale locale et correspond au profil normalisé :

$$\phi^{\nu}_{ul}(m) = \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp\left[\frac{1}{\sigma^2}\left(\nu - \nu_{ul}\left(1 - \frac{\vec{v}(m)\,.\,\vec{n}}{c}\right)\right)^2\right] \tag{4.14}$$

où σ inclut les élargissements thermique et micro–turbulent et est défini par l'équation 3.6. Ensuite, à l'intérieur de chaque cellule, les macro–photons sont autorisés à parcourir une distance s_1 sur laquelle l'opacité est :

$$\tau_{ul} = \frac{h\nu_{ul}}{4\pi}\phi^{\nu}_{ul}(m)\left[n_l(m)B_{lu} - n_u(m)B_{lu}\right]s_1 \tag{4.15}$$

La quantité de photons transmis après le parcours de la distance x : $W(x) = W^0_{ul}(m)\exp\left(-\tau_{ul}x/s_1\right)$, permet de déterminer la quantité de photons absorbés après le parcours s_1, par unité de volume et par atome dans l'état l :

$$\frac{h\nu_{ul}}{4\pi}\phi^{\nu}_{ul}(m)n_l(m)B_{lu}\int_0^{s_1} W(x)\mathrm{d}x = \frac{B_{lu}}{n_l(m)B_{lu} - n_u(m)B_{lu}}W^0_{ul}(m)\left[1 - \exp\left(-\tau_{ul}\right)\right] \tag{4.16}$$

Cette quantité est ensuite ajoutée à un compteur : $N_{lu}(m)$.

Le parcours des macro–photons est suivi jusqu'à ce qu'ils quittent le nuage ou bien que leurs poids deviennent négligeables. Une fois l'ensemble des macro–photons lancés, on détermine les populations dans les différentes cellules du nuage. Sachant que, pour chaque couche, on a $B_{lu}\bar{J}(m) \equiv N_{lu}(m)$, et en utilisant les relations 3.1, 3.2 et 3.3, on obtient que l'équation d'équilibre statistique s'exprime suivant :

$$\begin{aligned}\sum_{j>i}\left[n_j(m)\left(A_{ji} + \frac{g_i}{g_j}N_{ij}(m) + C_{ji}\right) - n_i(m)\left(N_{ij}(m) + C_{ij}\right)\right] = \\ \sum_{j<i}\left[n_i(m)\left(A_{ij} + N_{ij}(m) + C_{ij}\right) - n_j(m)\left(\frac{g_i}{g_j}N_{ij}(m) + C_{ji}\right)\right]\end{aligned} \tag{4.17}$$

Les populations obtenues en résolvant ce système d'équations définissent alors les conditions initiales de l'itération suivante.

L'inconvénient de cette méthode est que la convergence des populations est inversement proportionnelle au nombre de macro–photons lancé, cette limitation étant inhérente à la méthode et due à la présence de variables aléatoires. De plus, le nombre d'itérations nécessaires afin d'atteindre la convergence est du même ordre de grandeur que l'opacité de la transition la plus optiquement épaisse. Ceci est dû au fait que pour une transition très optiquement épaisse, la sphère d'influence des photons est faible et que l'information qu'ils transportent de proche en proche met du "temps" à se propager.

4.2.2 Variables aléatoires

Dans la cas d'un nuage à symétrie sphérique, la géométrie du nuage est divisée en couches concentriques et on note $r_i(m)$ et $r_e(m)$ les rayons inférieurs et supérieurs de la couche m. Du fait

de la symétrie sphérique l'origine des photons n'est à considérer que suivant l'un des rayons, choisi comme étant l'axe $O\vec{z}$ (cf. Figure 4.1). La direction de propagation est alors déterminée par l'angle $\theta = \cos^{-1}\mu$ (avec $\mu = z/r$) que forme celle–ci avec l'axe $O\vec{z}$.

Comme précisé par Bernes [1], les photons émis par désexcitation spontanée sont émis de manière isotrope et les valeurs de μ doivent donc être déterminées en considérant une distribution uniforme sur l'intervalle $[\![-1;1]\!]$. Ceci est vérifié en utilisant : $\mu = 2a - 1$ où a est une variable aléatoire telle que : $a \in [\![0;1]\!]$. Les photons extérieurs sont associés à une distribution uniforme de μ^2, soit, $\mu = -\sqrt{a}$.

Le point d'origine des photons doit être choisi pour que des volumes égaux de gaz soient à l'origine du même nombre de photons émis. Cette condition est respectée lorsque pour chaque couche, le rayon d'origine est choisi comme étant : $r = \left[r_i(m)^3 + \left(r_e(m)^3 - r_i(m)^3\right)a\right]^{\frac{1}{3}}$.

4.2.3 Améliorations

Comme il a été dit auparavant, les variables aléatoires sont à l'origine du bruit dans la méthode Monte–Carlo et une amélioration de celle–ci est possible en adoptant une distribution pour représenter les variables dont les valeurs sont initialement déterminées aléatoirement [6].

A l'intérieur de chaque couche on définit donc N^r lieux d'origine pour les photons et pour chaque origine, N^θ directions de propagation réparties uniformément dans l'intervalle $\mu \in [\![-1;1]\!]$. Pour les photons émis par la source centrale (en r_c) ou bien pour ceux du rayonnement extérieur (en R), la direction de propagation se situe dans l'intervalle $\mu \in [\![0;1]\!]$.

Les fréquences des photons émis dans chaque couche sont échantillonnées en fonction du profil spectral en divisant celui–ci en N^ν intervalles égaux de largeur $\Delta\nu$. Dans le cas d'un profil spectral gaussien, l'échantillonnage doit être tel que $\Delta\nu/\sigma < 1/3$, afin d'en permettre une bonne représentation. Le poids initial associé à chaque fréquence est ensuite défini suivant :

$$W^0_{ij,n} \propto n_{ij}(m) A_{ij} V(m) \int_{\nu_n^-}^{\nu_n^+} \phi^\nu_{ij}(m) \mathrm{d}\nu \tag{4.18}$$

où ν_n^- et ν_n^+ sont les limites en fréquences du $n^{\text{ème}}$ intervalle. Les photons du continuum sont définis à partir d'une bande passante en fréquence couvrant l'ensemble des transitions. Cette bande passante est ensuite divisée en intervalles de poids égaux.

4.2.4 Comparaisons

Dans ce paragraphe, on compare les deux méthodes présentées précédemment par rapport à un modèle de nuage moléculaire, la structure adoptée pour le nuage étant identique au problème 2a de Leiden (cf. [12] et la section suivante), hormis pour le champ de vitesse : le calcul est ici effectué pour un nuage statique. La Figure 4.3 présente les températures d'excitation, en fonction du rayon normalisé, pour les 6 premières transitions rotationnelles de HCO^+. Les différences relatives entre les résultats des deux méthodes sont indiquées en haut à droite de chaque panneau.

Afin d'illustrer la présence de bruit MC, deux calculs obtenus avec la méthode MC originale sont présentés. Le premier est obtenu avec un nombre réduit de macro–photons et dans le second, leur nombre est augmenté lors des itérations suivantes. Dans le second calcul, le bruit est réduit du fait du plus grand échantillonnage des paramètres déterminés aléatoirement (fréquence, origine et direction de propagation des photons). De plus, on remarquera que les deux méthodes sont en moins bon accord dans la région interne du nuage ($r < 2\,10^{16}$ cm $\equiv 0.05 \times R$) et ceci provient d'un sous–échantillonnage du nombre de directions radiatives traversant les couches les plus internes.

4.2.5 Test de Leiden

En 1999, un workshop a été organisé afin d'effectuer un abaque regroupant différents problèmes de transfert de rayonnement typiques des nuages moléculaires [12]. Les résultats permettent à la fois de calibrer les méthodes numériques et d'estimer leurs précisions respectives. Le constat est que les différentes méthodes numériques utilisées permettent un accord $< 1\%$ dans les cas où le transfert est simple, c.-à-d. lorsque l'opacité des raies est faible. Néanmoins, les écarts sont susceptibles d'être plus importants ($> 10\%$) lorsque l'opacité devient grande ($\tau \gtrsim 100$).

Le problème 2 consiste en un nuage sphérique en effondrement. La structure adoptée est présentée sur la Figure 4.2 où l'on distingue deux régions, la zone intérieure en effondrement et l'enveloppe externe statique. Les paramètres physiques sont obtenus à partir du modèle de Shu [11]. La densité est décrite par la loi $n(\mathrm{H}_2) = n_0(r_0/r)^m$, avec $m = 1.5$ dans la zone en effondrement et $m = 2$ dans la région statique. On constate aussi que les comportements de la température et de la vitesse de turbulence sont liés à la région considérée. La molécule modélisée est HCO^+ et constitue un

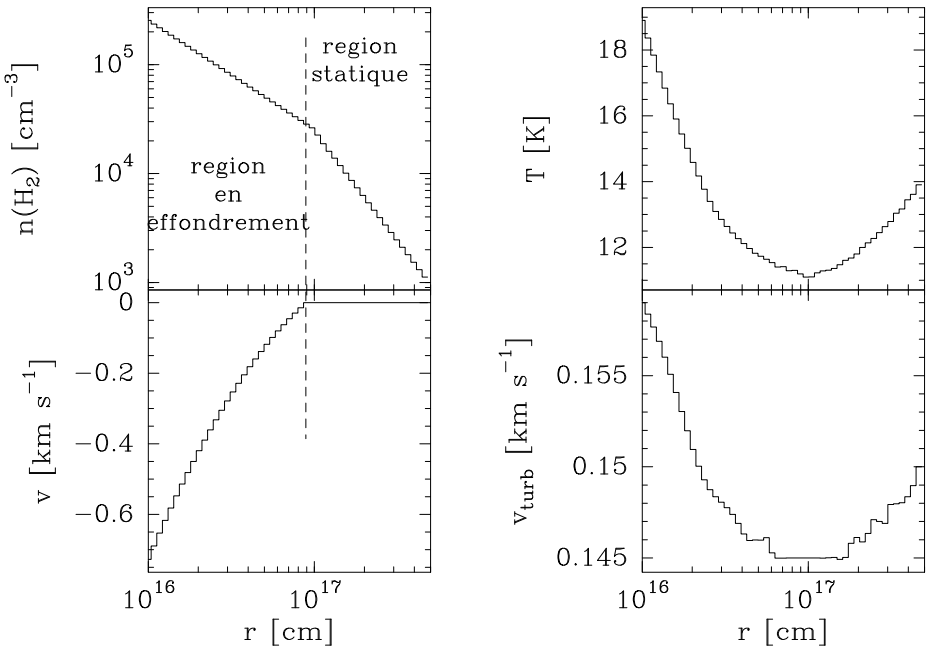


Figure 4.2 – *Structure du nuage correspondant aux problèmes 2a et 2b.*

test intéressant car d'une part, elle possède un moment dipolaire important ($\mu = 3.9$ D) et d'autre part, sa constante de rotation est relativement faible ($B \sim 1.48$ cm^{-1}). Ceci entraîne que le peuplement par collision et par pompage radiatif des premiers niveaux rotationnels est efficace dans les conditions typiques des nuages sombres. De plus, les densités critiques des transitions sont élevées ($n_c \sim 10^5$ cm^{-3} pour $j = 1 - 0$, $\sim 10^6$ cm^{-3} pour $j = 2 - 1$ et $j = 3 - 2$ et $\sim 10^7$ cm^{-3} pour $j = 4 - 3$) ce qui entraîne que le peuplement s'effectue hors–ETL pour la structure de nuage décrite sur la Figure 4.2.

Tout d'abord, notons qu'en comparant les températures d'excitation des transitions $j = 2 - 1$ et $j = 3 - 2$, avec et sans champ de vitesse, on voit apparaître l'effet de *piégeage radiatif* : dans le cas où le nuage est statique, le rayonnement des molécules émis dans la région interne (la plus dense) contribue au peuplement des molécules des régions plus externes. L'introduction d'un champ de vitesse entraîne un découplage des différentes régions du nuage (cf. section 4.1) et le peuplement des niveaux d'énergie ne dépend plus que des conditions locales. Ceci ce traduit par un peuplement moins efficace pour les niveaux $j = 2$ et $j = 3$, et donc par de plus faibles températures d'excitation

pour les transitions $j = 3 - 2$ et $j = 2 - 1$.

On constate aussi que l'erreur relative entre les deux méthodes est plus importante dans le cas où le nuage est en effondrement ($< 3\%$) que pour le nuage statique ($< 1\%$). Ceci est dû à la présence du champ de vitesse : l'échantillonnage en fréquence et la discrétisation en couches devient un paramètre critique de la modélisation.

4.3 Probabilité d'échappement couplée (CEP)

Les approches précédentes se basent, ou bien sur une approximation négligeant les couplages radiatifs entre les différents points du nuage, ou bien sur la prise en compte de ces couplages via une approche itérative où le transfert de rayonnement est résolu afin de déterminer localement le peuplement des molécules.

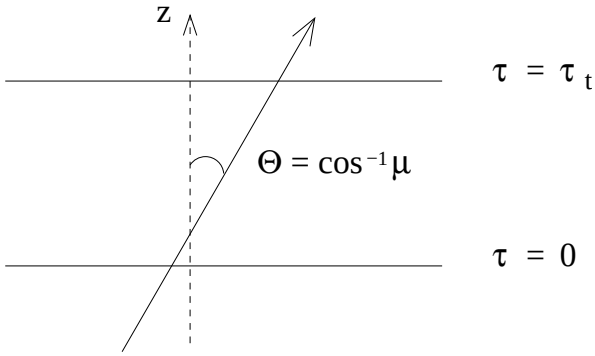
Récemment, il a été démontré par Elitzur [4] que la résolution de l'équation de transfert peut être évitée même lorsqu'il s'agit de rendre compte d'effets non locaux, le formalisme ayant été développé dans le cas simple d'un milieu uniforme à géométrie plan parallèle. Dans l'équation d'équilibre statistique (cf. éq. 3.1 et 3.2), la contribution du rayonnement apparaît moyennée en direction et en fréquence et est notée $\bar{J}$:

$$\begin{aligned}&\sum_{j>i}\left[n_j\left(A_{ji}+B_{ji}\bar{J}+C_{ji}\right)-n_i\left(B_{ij}\bar{J}+C_{ij}\right)\right]\\&=\sum_{j<i}\left[n_i\left(A_{ij}+B_{ij}\bar{J}+C_{ij}\right)-n_j\left(B_{ji}\bar{J}+C_{ji}\right)\right]\end{aligned} \tag{4.19}$$

Cette expression s'exprime plus simplement en rassemblant l'ensemble des termes radiatifs. On définit donc le *terme radiatif net* ("net radiative bracket") : $p_{ij} = 1 - \bar{J}_{ij}/S_{ij}$. En utilisant l'équation de bilan détaillé (cf. Chapitre 1), on obtient :

$$\sum_{j>i}\left[n_j\,A_{ji}\,p_{ji}+C_{ji}\left(n_j-n_i\,\frac{g_j}{g_i}\mathrm{e}^{-\frac{E_{ji}}{k_BT_K}}\right)\right]=\sum_{j<i}\left[n_i\,A_{ij}\,p_{ij}+C_{ij}\left(n_i-n_j\,\frac{g_i}{g_j}\mathrm{e}^{-\frac{E_{ij}}{k_BT_K}}\right)\right] \tag{4.20}$$

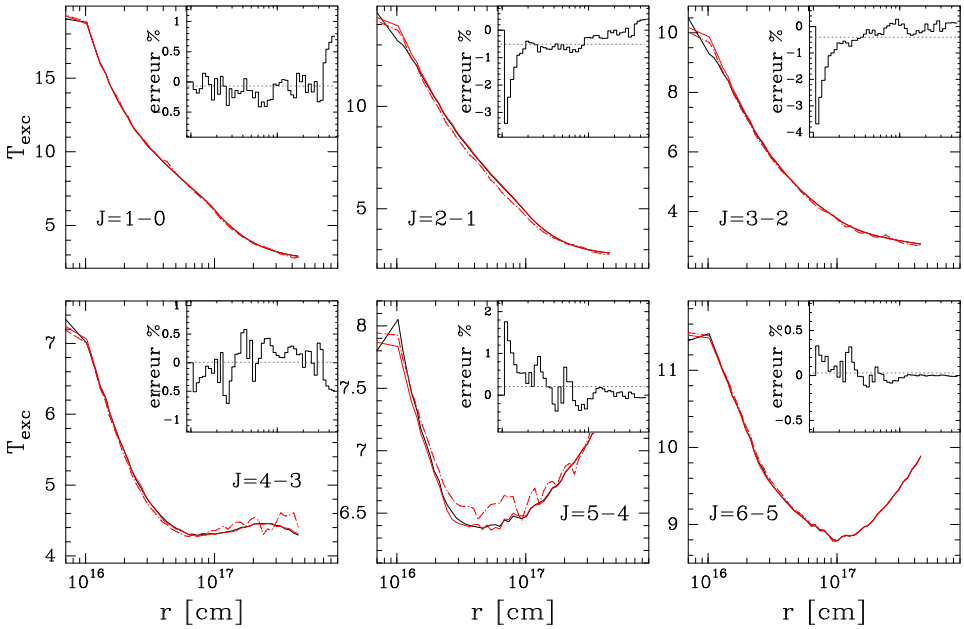
Dans le cas plan parallèle, on définit l'opacité le long de la ligne de visée τ_ν, par rapport à l'opacité $\tau_\nu^\perp$, obtenue perpendiculairement à la surface, suivant $\tau_\nu = \tau_\nu^\perp/\mu$. De plus, si l'on suppose que le milieu est uniforme et sans champ de vitesse, le profil spectral (noté $\phi(x)$) est identique en tout point du milieu et $\tau_\nu^\perp \equiv \tau\phi(x)$.



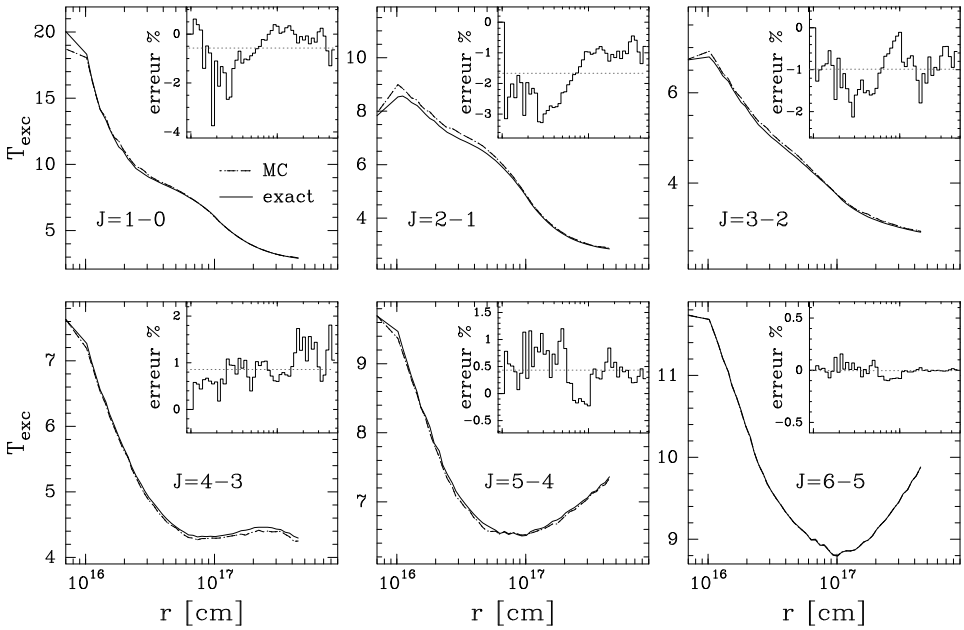
L'équation de transfert 3.12 pour une direction de propagation fixée et pour chaque transition s'écrit :

$$\mu\frac{\mathrm{dI}_\nu(\tau,\mu)}{\mathrm{d}\tau}=\phi\left(x\right)\left[S-\mathrm{I}_\nu(\tau,\mu)\right] \tag{4.21}$$

Afin d'écrire formellement les solutions, on distingue la direction de propagation incidente ($\mu < 0$)



(a) nuage statique



(b) nuage en effondrement

Figure 4.3 – *Comparaisons entre la méthode Monte–Carlo et la méthode sans variables aléatoires pour les 6 premières transitions rotationnelles de HCO^+. La structure du nuage correspond à celle du test de Leiden pour un nuage statique (panneau (a)) ou un nuage en effondrement (panneau (b)).*

de la direction emergente ($\mu > 0$) :

$$\mathrm{I}_\nu(\tau,\mu) = \int_0^\tau S(t)\frac{\phi(x)}{\mu}\exp\left[(t-\tau)\frac{\phi(x)}{\mu}\right]\mathrm{d}t \quad \text{si} \quad \mu > 0 \tag{4.22}$$

$$\mathrm{I}_\nu(\tau,\mu) = \int_{\tau_t}^\tau S(t)\frac{\phi(x)}{\mu}\exp\left[(t-\tau)\frac{\phi(x)}{\mu}\right]\mathrm{d}t \quad \text{si} \quad \mu < 0 \tag{4.23}$$

et en effectuant la moyenne sur l'ensemble des directions de propagation, on obtient :

$$\begin{aligned}\frac{1}{4\pi}\int_\Omega \mathrm{I}_\nu(\tau,\mu)\mathrm{d}\Omega &= \frac{1}{2}\left\{\int_{-1}^0 \mathrm{I}_\nu(\tau,\mu)\mathrm{d}\mu + \int_0^1 \mathrm{I}_\nu(\tau,\mu)\mathrm{d}\mu\right\} \\ &= \frac{1}{2}\left\{-\int_0^1\int_{\tau_t}^\tau S(t)\frac{\phi(x)}{\mu}\exp\left[-\frac{\phi(x)}{\mu}(t-\tau)\right]\mathrm{d}t\,\mathrm{d}\mu\right. \\ &\quad \left.+\int_0^1\int_0^\tau S(t)\frac{\phi(x)}{\mu}\exp\left[(t-\tau)\frac{\phi(x)}{\mu}\right]\mathrm{d}t\,\mathrm{d}\mu\right\}\end{aligned} \tag{4.24}$$

On note que dans les deux intégrales, les termes en exposant de l'exponentielle sont de même signe. On peut donc réécrire cette dernière expression sous la forme :

$$\frac{1}{4\pi}\int_\Omega \mathrm{I}_\nu(\tau,\mu)\mathrm{d}\Omega = \frac{1}{2}\int_0^1\int_0^{\tau_t} S(t)\frac{\phi(x)}{\mu}\exp\left[-\frac{\phi(x)}{\mu}|t-\tau|\right]\mathrm{d}t\,\mathrm{d}\mu \tag{4.25}$$

ce qui permet finalement d'obtenir pour le terme radiatif :

$$p(\tau) = 1 - \frac{1}{2S(\tau)}\int_0^{\tau_t} S(t)\int_{-\infty}^{\infty}\phi^2(x)\int_0^1 \exp\left[-\frac{\phi(x)}{\mu}|t-\tau|\right]\frac{\mathrm{d}\mu}{\mu}\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}t \tag{4.26}$$

Dans cette expression, on remarquera que du fait de la moyenne angulaire, on fait apparaître une intégration sur l'ensemble de l'épaisseur du milieu. On voit ainsi que les conditions en un point dépendent des conditions sur l'ensemble de la source.

En pratique, la résolution s'effectue par discrétisation de la géométrie de la source, *decoupée* en N couches. Pour la transition $i \to j$, les limites inférieures et supérieures de la couches k sont notées τ_{ij}^{k-1} et τ_{ij}^k, et, on définit de plus la *distance* $\tau_{ij}^{k,l} = \left|\tau_{ij}^k - \tau_{ij}^l\right|$.

A partir de l'équation 4.26, on définit un terme radiatif moyen p_{ij}^k pour chacune des couches. On adopte la moyenne :

$$p_{ij}^k = \frac{1}{\tau_{ij}^{k,k-1}}\int_{\tau_{ij}^{k-1}}^{\tau_{ij}^k} p(\tau)\,\mathrm{d}\tau \tag{4.27}$$

que l'on réexprime en scindant l'intégration sur t en une somme d'intégrales sur les couches. L'échantillonnage en couches doit alors être adapté pour que la fonction source puisse être supposée constante sur chaque couche, soit :

$$p_{ij}^k = 1 - \frac{1}{2\tau_{ij}^{k,k-1}}\sum_{l=1}^N \frac{S_{ij}^l}{S_{ij}^k}\int_{\tau_{ij}^{k-1}}^{\tau_{ij}^k}\int_{\tau_{ij}^{l-1}}^{\tau_{ij}^l}\int_{-\infty}^{\infty}\phi_{ij}^2(x)\int_0^1 \exp\left[-\frac{\phi_{ij}(x)}{\mu}|t-\tau|\right]\frac{\mathrm{d}\mu}{\mu}\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}t\,\mathrm{d}\tau \tag{4.28}$$

En définissant :

$$\alpha_{ij}(\tau) = \tau\beta_{ij}(\tau) = \int_0^{\tau}\int_{-\infty}^{\infty} \phi_{ij}(x) \int_0^1 \exp\left[-(\tau - t)\,\frac{\phi_{ij}(x)}{\mu}\right] \mathrm{d}\mu\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}t \tag{4.29}$$

on obtient que l'expression 4.28 s'écrit simplement sous la forme (cf. Annexe D) :

$$p_{ij}^k = \frac{1}{\tau^{k,k-1}} \sum_{l=1}^{N} \frac{S_{ij}^l}{S_{ij}^k} M_{ij}^{kl} \tag{4.30}$$

$$\text{avec} \quad M_{ij}^{kl} = -\frac{1}{2}\left[\alpha_{ij}(\tau_{ij}^{l,k}) - \alpha_{ij}(\tau_{ij}^{l,k-1}) + \alpha_{ij}(\tau_{ij}^{l-1,k-1}) - \alpha_{ij}(\tau_{ij}^{l-1,k})\right] \tag{4.31}$$

A partir de cette expression du terme radiatif net et de l'équation d'équilibre statistique 4.20, on voit que la résolution du problème passe par la résolution d'un système d'équations non linéaires de $N \times (L-1)$ équations dont les $N \times L$ inconnues sont les populations des L niveaux d'énergie en chaque point du nuage. Le système d'équations se ferme en fixant la densité volumique totale de la molécule pour chacune des couches :

$$\forall k \in [\![1, N]\!] \quad \text{on a} \quad \sum_{i=1}^{L} n_i^k = \mathcal{N}^k \tag{4.32}$$

La résolution du système d'équations couplées peut s'effectuer, par exemple, avec la méthode de Newton-Raphson et est particulièrement intéressante lorsqu'il s'agit de traiter de milieux où les opacités des transitions sont importantes [4].

Bibliographie

[1] Bernes C., 1979, A&A, 73, 67

[2] Castor J.I., 1970, MNRAS, 149, 111

[3] Draine B.T., Lee H.M., 1984, ApJ, 285, 89

[4] Elitzur M. et Asensio Ramos A., 2006, MNRAS, 365, 779

[5] Goicoechea J., 2003, *Astrophysique moléculaire dans l'infra–rouge lointain : Nuages interstellaires et circum–stellaires*, Thèse de doctorat

[6] González Alfonso E., 1995, *Transfert de rayonnement appliqué au transitions moléculaires : émissions thermique et maser*, Thèse de doctorat

[7] Jefferies J. T., 1968, *Spectral line formation*, Ed. Blaisdell

[8] Kalkofen W., 1984, *Méthodes en transfert de rayonnement*, Cambridge University Press

[9] Lequeux J., Falgarone E. et Ryter C., 2002, *Le Milieu Interstellaire*, EDP Sciences/ CNRS Editions

[10] Mathis J.S., Rumpl W. et Nordsieck K.H., 1967, ApJ, 217, 425

[11] Shu F.H., 1977, ApJ, 214, 488

[12] van Zadelhoff G.-J., Dullemond C.P., van der Tak F.F.S., Yates J.A., Doty S.D., Ossenkopf V., Hogerheijde M.R., Juvela M., Wiesemeyer H. et Schöier F.L., 2002, A&A, 395, 373

Troisième partie

La molécule N_2H^+

Chapitre 5

Structure Hyperfine

5.1 Détermination des niveaux d'énergie

N_2H^+ est une molécule linéaire présentant la particularité de posséder une structure hyperfine. Les niveaux de rotation sont dé–multipliés en niveaux hyperfins en raison des couplages existant entre le moment de rotation $\hat{\jmath}$ et les moments de spin des deux noyaux d'azote, notés $\hat{I}_1$ et $\hat{I}_2$. Physiquement, ces couplages représentent l'interaction existant entre les champs électriques et magnétiques créés par la rotation de la molécule et les moments quadrupolaires électriques et dipolaires magnétiques des noyaux.

La description de la structure énergétique se fait en considérant l'Hamiltonien hyperfin [16] :

$$\mathcal{H}_{hfs} = \underbrace{\sum_k \mathbf{V}^{(2)}(k).\mathbf{Q}^{(2)}(k)}_{\mathcal{H}_Q} + \underbrace{\sum_k \mathbf{m}^{(1)}(k).\mu^{(1)}(k)}_{\mathcal{H}_{I.J}} \tag{5.1}$$

où $\mathcal{H}_Q$ et $\mathcal{H}_{I.J}$ représentent respectivement les interactions d'origine électrique et magnétique. Ces interactions sont décrites à partir des tenseurs d'ordre 2, $\mathbf{V}^{(2)}(k)$ et $\mathbf{Q}^{(2)}(k)$, représentant les gradients de champ électrique et les moments quadrupolaires électriques des noyaux et des tenseurs d'ordre 1, $\mathbf{m}^{(1)}(k)$ et $\mu^{(1)}(k)$, représentant les champs magnétiques et les moments dipolaires magnétiques des noyaux.

Par la suite, on restreint la discussion uniquement aux noyaux d'azote : notons que la présence du proton entraîne une modification des niveaux d'énergie en raison d'interactions d'origine magnétique. Ces interactions sont cependant suffisamment faibles pour que les couplages additionnels soient négligés.

Afin de développer l'Hamiltonien $\mathcal{H}_{hfs}$, on construit une base de fonctions angulaires à partir des fonctions propres des opérateurs $\hat{\jmath}$, $\hat{I}_1$ et $\hat{I}_2$. On couple alors successivement les moments suivant : $\hat{\jmath} + \hat{I}_1 = \hat{F}_1$, puis $\hat{F}_1 + \hat{I}_2 = \hat{F}$, où $\hat{F}$ est l'opérateur représentant le moment angulaire total. Les fonctions angulaires obtenues à partir de ce schéma de couplage sont notées $|jF_1F\rangle$. Dans cette représentation, on montre que les Hamiltoniens $\mathcal{H}_Q$ et $\mathcal{H}_{I.J}$ s'expriment suivant [16] :

$$H_Q = \sum_{k=1}^{2} \frac{(eQq_{j'j})_k}{2I_k(2I_k-1)j(2j-1)} \left[3(\hat{I}_k.\hat{J})^2 + \frac{3}{2}\hat{I}_k.\hat{J} - \hat{I}_k^2.\hat{J}^2\right] \tag{5.2}$$

$$H_{I.J} = \sum_{k=1}^{2} (C_j)_k \, \hat{I}_k.\hat{\jmath} \tag{5.3}$$

où $(eQq_{j'j})_k$ et $(C_j)_k$ sont des coefficients de couplage qui dépendent des moments d'inertie de la molécule. Dans le cas d'une molécule linéaire [16], on a simplement $(C_j)_k = C_k$ où C_k est la constante de couplage magnétique nucléaire. Le coefficient $(eQq_{j'j})_k$ s'exprime en fonction de la constante de couplage quadrupolaire $(eQq)_k$ suivant :

$$(eQq_{j'j})_k = (-1)^j \frac{[jj']^{\frac{1}{2}}}{2f(j')} \begin{pmatrix} j & 2 & j' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times (eQq)_k \tag{5.4}$$

avec :

$$[2f(j')]^{-1} = \begin{pmatrix} j & 2 & j' \\ j & 0 & -j \end{pmatrix} \tag{5.5}$$

Pour N_2H^+, les valeurs de $(eQq)_k$ et C_k ont été déterminées par Caselli [8] à partir de l'observation de la transition $j = 1 \rightarrow 0$. On constate, compte tenu des valeurs prises par ces constantes (cf. Table 5.1), que le couplage entre le moment quadrupolaire électrique et le champ électrique sera prépondérant dans la détermination de la structure hyperfine de N_2H^+.

5.1.1 Couplage entre le moment quadrupolaire des noyaux et le champ électrique

noyau externe

Le terme de l'Hamiltonien $\mathbf{V}^{(2)}(1).\mathbf{Q}^{(2)}(1)$, correspondant au couplage entre le moment quadrupolaire électrique du noyau externe et le gradient de champ électrique, est celui qui entraîne les variations les plus importantes par rapport aux niveaux d'énergie rotationnelle non perturbés. Ce terme est diagonal en F_1 et F. Les éléments de matrice de l'Hamiltonien s'écrivent [16] :

$$\langle j' F_1' F' | \mathbf{V}^{(2)}(1).\mathbf{Q}^{(2)}(1) | j F_1 F \rangle = \delta_{F_1' F_1}\, \delta_{F' F} (-1)^t\, (eQq_{j'j})_1 \times f(j')\, f(I_1) \begin{Bmatrix} F_1 & I_1 & j' \\ 2 & j & I_1 \end{Bmatrix} \tag{5.6}$$

avec :

$$t = j + I_1 + F_1 \quad \text{et} \quad f(I_1) = \left[\frac{(2I_1+1)(2I_1+2)(2I_1+3)}{8I_1(2I_1-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{5.7}$$

Ce terme couple les niveaux rotationnels vérifiant $j' = j$, $j \pm 2$, les termes tels que $j' = j$ étant les plus importants en magnitude. Dans ce dernier cas et pour j≠0 , l'expression 5.6 se simplifie suivant :

$$W_Q^{(1)} = -\frac{(eQq)_1}{2I_1(2I_1-1)(2j-1)(2j+3)} \left[\frac{3}{4} C(C+1) - j(j+1) I_1 (I_1+1) \right] \tag{5.8}$$

avec :

$$C = F_1(F_1+1) - I_1(I_1+1) j(j+1) \tag{5.9}$$

L'interaction entre le moment quadrupolaire électrique du noyau externe et le moment de rotation entraîne donc une séparation des niveaux rotationnels en $(2I_1+1)$ niveaux d'énergie pour tous les niveaux, en dehors du fondamental j=0.

La structure hyperfine de N_2H^+ due à l'atome d'azote externe est la seule qui soit observable avec une résolution spectrale de l'ordre du MHz. Elle a été observée pour la transition $j = 1-0$ de N_2H^+ en 1974 par Turner [29] et Green [17], ce qui constituait la première observation spectroscopique de cette molécule dans le milieu interstellaire.

Pour le niveau fondamental $j = 0$, la structure hyperfine est due aux termes de couplage tels que $j' = j + 2$:

$$\begin{aligned} \langle j+2\, F_1 F | V^{(2)}(1).Q^{(2)}(1) | j F_1 F \rangle &= (-1)^t\, (eQq)_1 \\ &\times f(I_1) \left[\frac{3(j+1)(j+2)}{2(2j+3)} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} F_1 & I_1 & j' \\ 2 & j & I_1 \end{Bmatrix} \end{aligned} \tag{5.10}$$

La correction induite par l'introduction de ces termes dans l'Hamiltonien est très faible et n'a de réelle influence que sur le niveau fondamental $j = 0$: les énergies des niveaux de structure hyperfine associées à ce niveau sont alors modifiées de $\sim$ 10 Hz. Pour toutes les autres niveaux rotationnels, les énergies sont modifiées de moins de 1 kHz.

noyau interne

Le terme $\mathbf{V}^{(2)}(2).\mathbf{Q}^{(2)}(2)$ décrit l'influence du noyau d'azote interne sur la structure rotationnelle de la molécule. Les termes de couplage, diagonaux par rapport à F, sont donnés par :

$$\begin{aligned}\langle j' F_1' F' | V^{(2)}(2).Q^{(2)}(2) | j F_1 F\rangle &= \delta_{F\,F'} (-1)^r \, (eQq_{j'j})_2 \times f(j') f(I_2) \\ \times [(2F_1+1)(2F_1'+1)]^{\frac{1}{2}} &\left\{ \begin{array}{ccc} j' & F_1' & I_1 \\ F_1 & j & 2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} F & I_2 & F_1' \\ 2 & F_1 & I_2 \end{array} \right\}\end{aligned} \tag{5.11}$$

avec :

$$r = j' + I_1 + I_2 + 2F_1 + F_2 \tag{5.12}$$

Comme dans le cas des couplages avec le noyau externe, on obtient les termes les plus importants lorsque $j' = j$:

$$\begin{aligned}\langle j F_1' F | V^{(2)}(2).Q^{(2)}(2) | j F_1 F\rangle &= \frac{(-1)^{r+1}}{2} \, (eQq)_2 \, f(I_2) \\ \times \left[\frac{j(j+1)(2j+1)}{(2j-1)(2j+3)} (2F_1+1)(2F_1'+1) \right]^{\frac{1}{2}} &\left\{ \begin{array}{ccc} j & F_1' & I_1 \\ F_1 & j & 2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} F & I_2 & F_1' \\ 2 & F_1 & I_2 \end{array} \right\}\end{aligned} \tag{5.13}$$

On a alors une séparation de chacun des niveaux de structure hyperfine engendrés par l'azote externe en $2I_2 + 1$ sous-niveaux (en dehors du niveau F_1=0).

La structure hyperfine de l'azote interne est accessible avec une résolution spectrale de l'ordre de 100 kHz et a été observée pour la première fois par Thaddeus en 1975 [27]. Ceci a permis l'assignation définitive au radical N_2H^+ des transitions observées par Turner [29] et Green [17].

5.1.2 Couplage entre le moment dipolaire des noyaux et le champ magnétique

Contrairement aux couplages entre les moments quadrupolaires des noyaux et le champ électrique, ces interactions n'induisent pas de séparation supplémentaire des niveaux d'énergie, mais entraînent un décalage de ces derniers. Dans le cas de N_2H^+, le décalage est faible car les constantes de couplage magnétiques nucléaires sont inférieures aux constantes de couplage quadrupolaires d'au moins deux ordres de grandeur.

noyau extérieur

Les termes de couplage correspondant à cette interaction sont diagonaux par rapport à j, F_1 et F et sont donnés par :

$$\langle j F_1 F | C_1 \hat{I}_1.\hat{j} | j F_1 F\rangle = (-1)^t \, C_1 \, h(j) \, h(I_1) \left\{ \begin{array}{ccc} F_1 & I_1 & j \\ 1 & j & I_1 \end{array} \right\} \tag{5.14}$$

avec :

$$h(x) = [x(x+1)(2x+1)]^{\frac{1}{2}} \tag{5.15}$$

L'introduction de ces éléments de couplage entraîne des variations sur la structure énergétique de la molécule de l'ordre de 100 kHz.

noyau interne

L'opérateur $\hat{I}_2.\hat{j}$ est diagonal par rapport à j et F, et, les termes de couplage sont :

$$\begin{aligned}\langle j F_1' F | C_2 \hat{I}_2.\hat{j} | j F_1 F\rangle &= (-1)^{1+r} \, C_2 \, h(j) h(I_2) \, [(2F_1+1)(2F_1'+1)]^{\frac{1}{2}} \\ \times &\left\{ \begin{array}{ccc} j & F_1' & I_1 \\ F_1 & j & 1 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} F & I_2 & F_1' \\ 1 & F_1 & I_2 \end{array} \right\}\end{aligned} \tag{5.16}$$

Ces termes supplémentaires font varier les énergies de quelques 10 kHz.

5.1.3 Valeurs numériques

Comme vu précédemment, la structure hyperfine de N_2H^+ est décrite à partir de 4 constantes spectroscopiques. Leurs valeurs ont été déterminées par Caselli [8] à partir de l'observation de la transition $j = 1 - 0$. Une détermination ultérieure faite par Dore a ensuite permis d'affiner les valeurs prises par ces constantes ainsi que les valeurs des constantes spectroscopiques donnant les niveaux d'énergie de rotation : $E_j = Bj(j+1) - D[j(j+1)]^2$. Ces constantes sont données dans la Table 5.1.

paramètre	valeur (Mhz)	incertitude (kHz)
$(eQq)_1$	-5.6902	2.1
$(eQq)_2$	-1.3587	3.8
C_1	0.0117	0.4
C_2	0.0087	0.6
B	46586.8755	...
D	0.0879	...

Table 5.1 – *Constantes spectroscopiques décrivant les niveaux d'énergie de la molécule N_2H^+.*

La diagonalisation de l'Hamiltonien $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{rot} + \mathcal{H}_{hfs}$ donne accès aux niveaux d'énergie et aux états propres. Les états propres sont alors des combinaisons linéaires des états $|jF_1F>$:

$$|\alpha\, jF_1F\rangle = \sum_{j'F_1'} \mathcal{A}^{F}_{j'F_1';\,jF_1}\, |j'F_1'F\rangle \tag{5.17}$$

On remarquera cependant que les termes diagonaux de l'Hamiltonien sont de plusieurs ordres de grandeur supérieurs aux termes hors diagonale, ce qui entraîne que les vecteurs propres contiennent toujours un terme prépondérant. La table 5.19 donne les valeurs des coefficients de l'expansion 5.17 pour les états de moment angulaire total F=0, 1 et 2. On constate à partir des valeurs de cette table qu'il existe toujours un terme prépondérant dans l'expansion des vecteurs propres. Il est donc possible de considérer que chaque vecteur $|jF_1F\rangle$ décrit correctement l'un des états de la molécule. Dans la suite (cf. section 6.1), on verra que cette hypothèse permet de simplifier les équations de la dynamique collisionnelle.

0 1 0	1.000	0.000	-7.10^{-6}	...						
1 1 0	0.000	1.000	0.000	...						
2 1 0	7.10^{-6}	0.000	1.000	...						
0 1 1	...			1.000	0.000	0.000	0.000	-7.10^{-6}	-8.10^{-7}	0.000
1 0 1	...			0.000	0.991	0.017	-0.130	0.000	0.000	-8.10^{-6}
1 1 1	...			0.000	0.010	0.978	0.207	0.000	0.000	-1.10^{-6}
1 2 1	...			0.000	0.130	-0.206	0.970	0.000	0.000	-5.10^{-6}
2 1 1	...			7.10^{-6}	0.000	0.000	0.000	0.994	0.113	0.000
2 2 1	...			0.000	0.000	0.000	0.000	0.113	-0.994	0.000
3 2 1	...			0.000	1.10^{-6}	0.000	5.10^{-6}	0.000	0.000	1.000

0 1 2	1.000	0.000	0.000	7.10^{-6}	3.10^{-7}	-7.10^{-7}	0.000	0.000	0.000
1 1 2	0.000	-0.993	-0.119	0.000	0.000	0.000	5.10^{-7}	0.000	0.000
1 2 2	0.000	-0.119	0.993	0.000	0.000	0.000	-4.10^{-6}	3.10^{-7}	0.000
2 1 2	7.10^{-6}	0.000	0.000	-0.994	-0.049	0.094	0.000	0.000	-2.10^{-7}
2 2 2	0.000	0.000	0.000	0.039	-0.994	-0.103	0.000	0.000	-5.10^{-7}
2 3 2	0.000	0.000	0.000	-0.099	0.099	-0.990	0.000	0.000	-4.10^{-7}
3 2 2	0.000	0.000	4.10^{-7}	0.000	0.000	0.000	0.996	-0.088	0.000
3 3 2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.088	0.996	0.000
4 3 2	0.000	0.000	0.000	-5.10^{-7}	-1.10^{-7}	-4.10^{-6}	0.000	0.000	1.000

Table 5.2 – *Coefficients du développement des fonctions propres de l'Hamiltonien moléculaire pour les valeurs du moment total $F = 0, 1, 2$. Chaque colonne correspond à un état propre donné en fonction des états $|jF_1F\rangle$.*

5.2 Spectroscopie de N_2H^+

A la section précédente, il a été vu comment les valeurs des niveaux d'énergie hyperfins peuvent être obtenues par diagonalisation de l'Hamiltonien moléculaire $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{rot} + \mathcal{H}_{hfs}$. A partir de ces niveaux d'énergie, l'obtention des fréquences de transition entre niveaux hyperfins est alors directe.

L'intensité des transitions est définie à partir des coefficients d'Einstein $A_{jF_1F\to j'F_1'F'}$. Ceux–ci sont donnés par [16] :

$$A_{jF_1F\to j'F_1'F'} = \frac{64\pi^4}{3hc^3}\mu^2\nu^3_{jF_1F\to j'F_1'F'} \times \frac{j}{[F]}s_{jF_1F\to j'F_1'F'} \tag{5.18}$$

où $\nu_{jF_1F\to j'F_1'F'}$ est la fréquence de la transition $jF_1F \to j'F_1'F'$, μ est le moment dipolaire et où les *forces de raie* $s_{JF_1F\to J'F_1'F'}$ sont données par [16] :

$$s_{jF_1F\to j'F_1'F'} = [F_1F_1'FF']\left\{\begin{array}{ccc} j & F_1 & I_1 \\ F_1' & j' & 1 \end{array}\right\}^2 \left\{\begin{array}{ccc} F_1 & F & I_2 \\ F' & F_1' & 1 \end{array}\right\}^2 \tag{5.19}$$

Nous adoptons pour la valeur du moment dipolaire de N_2H^+ la valeur expérimentale dérivée par Havenith [20] : $\mu = 3.4 \pm 0.2$ D. L'expression des forces de raie 5.19 implique l'existence de règles de sélection pour les transitions hyperfines : pour des transitions d'origine dipolaire électrique vérifiant $\Delta j = \pm 1$, les transitions possibles sont telles que $\Delta F_1 = 0, \pm 1$ et $\Delta F = 0, \pm 1$.

Si l'on s'intéresse à la transition $j = 1 - 0$, il existe donc 15 transitions connectant les niveaux $j = 1$ et $j = 0$ et dont les coefficients d'Einstein sont non nuls. Néanmoins, les niveaux dans $j = 0$ sont indiscernables d'un point de vue spectroscopique du fait que les énergies diffèrent de $\sim 10^{-14}$ cm$^{-1} \equiv 10^{-9}$ Hz. On observe donc finalement 7 transitions hyperfines associées à la transition $j = 1 - 0$.

Les forces de raie associées aux 7 groupes de transitions hyperfines dans $j = 1 - 0$ sont donc données par[1] :

$$s_{1F_1F\to 0\,1} = \sum_{F'} s_{jF_1F\to j'F_1'F'} = [F] \left\{ \begin{array}{ccc} 1 & F_1 & I_1 \\ 1 & 0 & 1 \end{array} \right\}^2 = \frac{[F]}{9} \tag{5.21}$$

Notons que par sommation sur l'ensemble des transitions hyperfines associées à la transition $j' \to j$, la relation 5.19 devient[2] :

$$\begin{aligned} &\sum_{F_1F_1'F'} [F_1F_1'F'] \left\{ \begin{array}{ccc} j' & F_1' & I_1 \\ F_1 & j & 1 \end{array} \right\}^2 \sum_F [F] \left\{ \begin{array}{ccc} F_1' & F' & I_2 \\ F & F_1 & 1 \end{array} \right\}^2 \\ &= \sum_{F_1F_1'F'} [F_1F_1'F'] \left\{ \begin{array}{ccc} j' & F_1' & I_1 \\ F_1 & j & 1 \end{array} \right\}^2 \times \frac{1}{[F_1']} = \sum_{F_1'F'} \frac{[F']}{[j']} = [I_1I_2] \end{aligned} \tag{5.23}$$

Donc, en faisant l'hypothèse que les fréquences de transitions hyperfines sont égales à la fréquence de la transition rotationnelle, on a pour les coefficients d'Einstein donnés par 5.18 :

$$\sum_{F_1FF_1'F'} [F] A_{jF_1F\to j'F_1'F'} = [I_1I_2] \times [j] A_{j\to j'} \tag{5.24}$$

$$\text{avec} \quad A_{j\to j'} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \mu^2 \nu_{j\to j'}^3 \frac{j}{[j]} \tag{5.25}$$

Dans cette dernière expression, on voit apparaître les coefficients d'Einstein $A_{j\to j'}$ définis pour la structure rotationnelle de la molécule.

Finalement, la Figure 5.1 présente les spectres des trois premières transitions rotationnelles de N_2H^+. Cette figure montre notamment l'importance relative des transitions hyperfines, donnée par les forces de raie définies par la relation 5.19. Elle indique de plus la dénomination "standard" adoptée afin de nommer les transitions hyperfines de $j = 1 - 0$.

[1] on utilise la simplification :

$$\left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ d & 0 & f \end{array} \right\} = (-1)^{a+b+d} \frac{\delta_{af}\,\delta_{cd}}{[ac]^{\frac{1}{2}}} \tag{5.20}$$

[2] Le calcul s'effectue en considérant la suite arithmétique :

$$\sum_{c=|a-b|}^{a+b} [c] = 2 \sum_{c=|a-b|}^{a+b} c \quad + \sum_{c=|a-b|}^{a+b} c = (a + b - |a - b| + 1)\,(a + b + |a - b| + 1) = [ab] \tag{5.22}$$

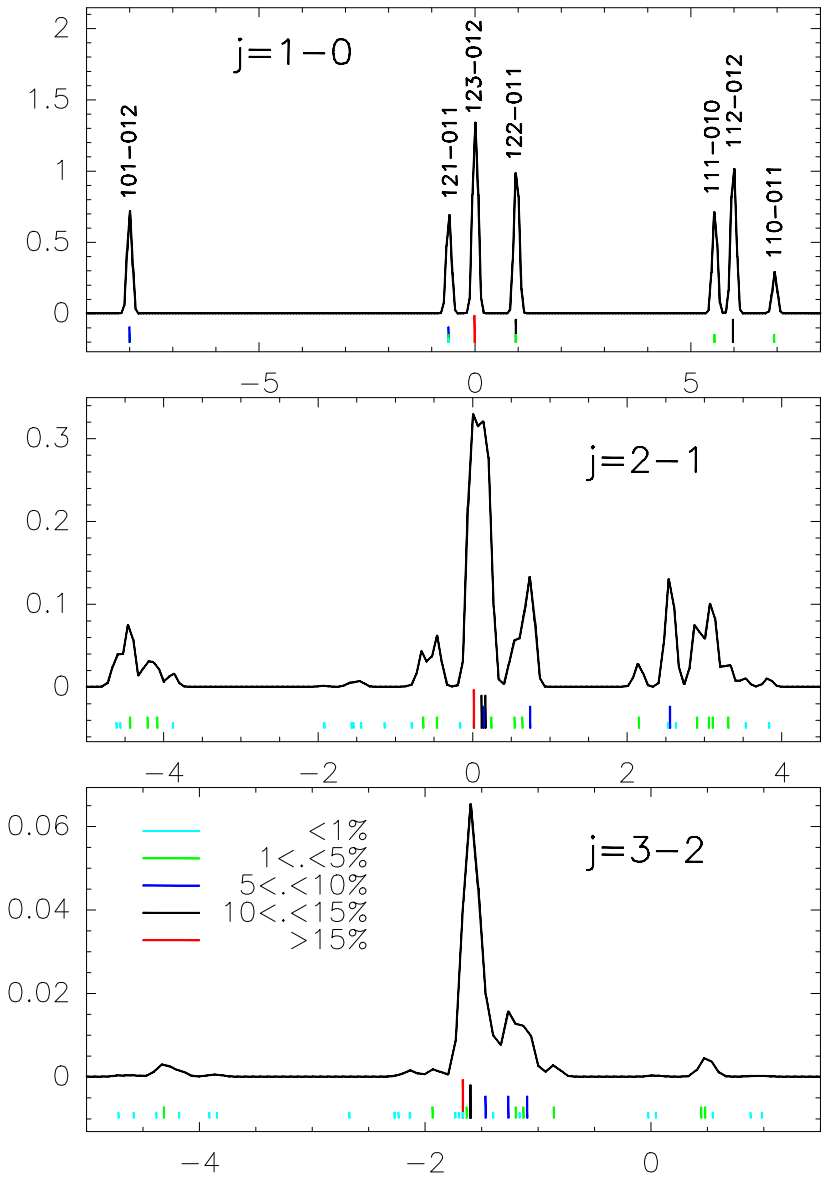


Figure 5.1 – *Représentation des fréquences de transition et des forces de raie pour les trois premières transitions rotationnelles de N_2H^+. Pour les forces de raie, les magnitudes relatives sont indiquées et pour la transition $j = 1 - 0$, l'indexation "standard" utilisée pour repérer les transitions hyperfines est donnée.*

Chapitre 6

Dynamique collisionnelle de N_2H^+ - He

6.1 Théorie : Dynamique collisionnelle pour la structure hyperfine

Il a été montré par Corey et McCourt [12] qu'il est possible d'obtenir les sections efficaces de transition entre niveaux hyperfins en utilisant les résultats d'un calcul de dynamique collisionnelle où les spins des atomes de la molécule n'interviennent pas. D'une part, le potentiel d'interaction est indépendant de la valeur des spins des noyaux de la molécule. D'autre part, le couplage entre le moment angulaire de rotation de la molécule et les spins des noyaux d'azote est très faible, ce qui ne crée que de légères variations dans la structure énergétique de la molécule. On peut donc négliger les termes de l'Hamiltonien interne de la molécule qui font intervenir ces interactions. Ceci revient à considérer que la matrice de transition issue des calculs de collision est indépendante des spins des noyaux d'azote.

6.1.1 Système Close–Coupling

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, on construit des fonctions de base en considérant l'ECOC constitué des opérateurs $\hat{j}^2$, $\hat{I}_1^2$, $\hat{F}_1^2$, $\hat{I}_2^2$, $\hat{F}^2$, $\hat{l}^2$, $\hat{J}$ et $\hat{J}_z$, ce qui revient à considérer le schéma de couplage :

$$i) \qquad \hat{j} + \hat{I}_1 = \hat{F}_1 \quad ; \quad \hat{F}_1 + \hat{I}_2 = \hat{F} \quad ; \quad \hat{F} + \hat{l} = \hat{J} \tag{6.1}$$

Les fonctions décrivant la dépendance angulaire des ondes partielles sont obtenues à partir des fonctions propres $\mathcal{F}_{jF_1}^{Fm_F}(\hat{\chi}_1, \hat{\chi}_2)$ de l'Hamiltonien interne de la molécule (cf. section 5.1), que l'on couple aux fonctions propres du moment orbital $\hat{l}$. En représentant par β l'ensemble des nombres quantiques j, I_1, F_1, I_2 et F, on a :

$$\mathcal{Y}_{\beta l}^{JM}(\hat{\rho}, \hat{r}, \hat{\chi}_1, \hat{\chi}_2) = \sum_{m_l\, m_F} C_{F\, m_F\, l\, m_l}^{J\, M}\, \mathcal{F}_{jI_1F_1I_2}^{F\, m_F}(\hat{\rho}, \hat{\chi}_1, \hat{\chi}_2)\, Y_{l\, m_l}(\hat{r}) \tag{6.2}$$

$$\mathcal{F}_{jI_1F_1I_2}^{F\, m_F}(\hat{\chi}_1, \hat{\chi}_2) = \sum_{j'F_1'} \mathcal{A}_{j'F_1';\, j\, F_1}^{Fm_F}\, \mathcal{I}_{j'I_1F_1'I_2}^{F\, m_F}(\hat{\chi}_1, \hat{\chi}_2) \tag{6.3}$$

$$\mathcal{I}_{jI_1F_1I_2}^{F\, m_F}(\hat{\rho}, \hat{\chi}_1, \hat{\chi}_2) = \sum_{\substack{m\, M_1 \\ m_1 M_2}} C_{j\, m\, I_1\, M_1}^{F_1\, m_1}\, C_{F_1\, m_1\, I_2\, M_2}^{F\, m_F}\, \mathcal{X}_{I_1\, M_1}(\hat{\chi}_1)\, \mathcal{X}_{I_2\, M_2}(\hat{\chi}_2)\, Y_{j\, m}(\hat{\rho}) \tag{6.4}$$

où l'on notera que l'expression 6.3 est équivalente à l'expression 5.17. On a vu au chapitre 1 que les fonctions angulaires $\mathcal{Y}_{\beta l}^{JM}(\hat{\rho}, \hat{r}, \hat{\chi}_1, \hat{\chi}_2)$ permettent de définir les ondes partielles (cf. éq. 1.30 et 1.37) :

$$\Phi_{\beta l}^{JM}(\vec{r}, \hat{\rho}, \hat{\chi}_1, \hat{\chi}_2) = \sum_{\beta'\, l'} \frac{1}{r}\, \psi_{\beta' l'\, ;\, \beta\, l}^{J}(r)\, \mathcal{Y}_{\beta' l'}^{JM}(\hat{\rho}, \hat{r}, \hat{\chi}_1, \hat{\chi}_2) \tag{6.5}$$

Comme il a été vu au chapitre 1, on obtient ensuite l'équation décrivant le mouvement radial en tirant parti du fait que les fonctions $\mathcal{Y}_{\beta l}^{JM}$ constituent une base orthonormée. L'équation gouvernant

le comportement de la fonction radiale est donc (cf. éq. 1.38) :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + k^2_{\beta''} - \frac{l''(l''+1)}{r^2}\right] \Psi^J_{\beta''l''\,;\,\beta\,l}(r) = \sum_{\beta'l'} \left\langle \beta''l''; J \,|U|\, \beta'l'; J \right\rangle \Psi^J_{\beta'l'\,;\,\beta\,l}(r) \tag{6.6}$$

$$\text{avec} \qquad k^2_\beta = \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E - E_{jF_1F}\right] \tag{6.7}$$

où les éléments de matrice du potentiel sont donnés par (cf. éq. 1.34) :

$$\left\langle \beta''l''; J \,|U|\, \beta'l'; J \right\rangle = \frac{2\mu}{\hbar^2} \iint \mathcal{Y}^{JM\,*}_{\beta''l''}(\hat{r},\hat{\rho},\hat{\chi}_1,\hat{\chi}_2)\, \hat{V}_{int}\, \mathcal{Y}^{JM}_{\beta'l'}(\hat{r},\hat{\rho},\hat{\chi}_1,\hat{\chi}_2)\, \mathrm{d}\hat{\rho}\, \mathrm{d}\hat{r}\, \mathrm{d}\hat{\chi}_1\, \mathrm{d}\hat{\chi}_2 \tag{6.8}$$

Ce système représente le système Close–Coupling qu'il faut résoudre pour obtenir les solutions exactes. On le résout en imposant que le comportement asymptotique des fonctions radiales vérifie (cf. éq. 1.58) :

$$\Psi^J_{\beta'l'\,;\,\beta\,l}(r) \underset{r\to\infty}{\sim} \delta_{\beta\,\beta'}\,\delta_{l\,l'}\,\mathrm{e}^{-ik_\beta r} - i^{-l-l'}\sqrt{\frac{k_\beta}{k_{\beta'}}}\, S^J_{\beta'l'\,;\,\beta\,l}\,\mathrm{e}^{ik_{\beta'}r} \tag{6.9}$$

6.1.2 Méthode de recouplage

En pratique, la résolution du système Close–Coupling est difficile dans la mesure où le nombre de canaux couplés est particulièrement important. Par comparaison avec le système d'équations où seule la structure rotationnelle est inclue, nous avons dans le cas présent ~ 9 fois plus de canaux associés à chaque canal rotationnel. Le temps de calcul nécessaire à la résolution exacte est donc $\sim 81^3$ celui nécessaire pour obtenir les solutions en rotationnel.

Afin d'alléger la résolution, on effectue plusieurs approximations [12]. Dans un premier temps, on considère que les fonctions propres de l'Hamiltonien interne sont correctement représentées par une unique fonction $\mathcal{I}^{F\,m_F}_{jI_1F_1I_2}$. Les coefficients de l'expansion 6.3 sont alors choisis tels que : $\mathcal{A}^{Fm_F}_{j'F_1';\,j\,F_1} = \delta_{j'\,j}\,\delta_{F_1'\,F_1}$, cette approximation étant raisonnable compte tenu de ce qui a été vu à la section 5.1 . De plus, on sait que le potentiel d'interaction est indépendant des spins nucléaires et des coordonnées de spin. Afin de tirer profit de cette indépendance du potentiel, il est nécessaire de changer de schéma de couplage et d'adopter une représentation où les moments de spins sont découplés des moments $\hat{\jmath}$ et $\hat{l}$. On adopte donc le schéma :

$$ii) \qquad \hat{\jmath} + \hat{l} = \hat{L}_1 \quad ; \quad \hat{L}_1 + \hat{I}_1 = \hat{L}_2 \quad ; \quad \hat{L}_2 + \hat{I}_2 = \hat{J} \tag{6.10}$$

Dans cette nouvelle représentation, les fonctions angulaires sont données par :

$$\mathcal{J}^{J\,M}_{\gamma\,l}(\hat{r},\hat{\rho},\hat{\chi}_1,\hat{\chi}_2) \;=\; \sum_{\substack{N_1M_1\\N_2M_2}} C^{L_2\,N_2}_{L_1\,N_1\,I_1\,M_1}\, C^{J\,M}_{L_2\,N_2\,I_2\,M_2}\, \mathcal{X}_{I_1\,M_1}(\hat{\chi}_1)\, \mathcal{X}_{I_2\,M_2}(\hat{\chi}_2)\, \mathcal{F}^{L_1\,N_1}_{j\,l}(\hat{r},\hat{\rho}) \tag{6.11}$$

Les représentations *i)* et *ii)* sont alors reliées par la transformation unitaire (cf. éq. E.14 de l'Annexe E) :

$$\mathcal{Y}^{JM}_{\beta l}(\hat{r},\hat{\rho}) = \sum_{M_1M_2} \sum_{\substack{L_1\,N_1\\L_2\,N_2}} (-1)^{I_1+I_2+L_1+L_2+F_1+F} [L_1L_2F_1F]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{array}{ccc} l & F_1 & L_2 \\ I_2 & J & F \end{array} \right\}$$
$$\times \left\{ \begin{array}{ccc} l & j & L_1 \\ I_1 & L_2 & F_1 \end{array} \right\} \times C^{J\,M}_{L_2\,N_2\,I_2\,M_2}\, C^{L_2\,N_2}_{I_1\,M_1\,L_1\,N_1} \times \mathcal{X}_{I_1\,M_1\,I_2\,M_2}\, \mathcal{F}^{L_1\,N_1}_{j\,l}(\hat{r},\hat{\rho}) \tag{6.12}$$

A partir de l'expression 6.12 on obtient que les éléments de matrice du potentiel, exprimés par rapport aux schémas *i)* et *ii)*, sont reliés par (cf. éq. E.22 de l'Annexe E) :

$$\left\langle \beta'' l''; J \left| U \right| \beta' l'; J \right\rangle = \delta_{I_1' I_1''} \, \delta_{I_2' I_2''} \sum_{L_1''} (-1)^{j''-j'+F_1''+F_1'} [L_1''][F_1'' F'' F_1' F']^{\frac{1}{2}}$$
$$\times \left\{ \begin{array}{cccc} - & L_1'' & l'' & j'' \\ I_2'' & - & F'' & F_1'' \\ F_1' & j' & - & I_1'' \\ F' & l' & J & - \end{array} \right\} \left\langle j'' l''; L_1'' \left| U \right| j' l'; L_1'' \right\rangle \tag{6.13}$$

avec :

$$\left\langle j'' l''; L_1'' \left| U \right| j' l'; L_1'' \right\rangle = \frac{2\mu}{\hbar^2} \iint \mathcal{F}_{j'' l''}^{L_1'' N_1''} {}^{*} \, \hat{V}_{int} \, \mathcal{F}_{j' l'}^{L_1'' N_1''} \, \mathrm{d}\hat{\rho} \, \mathrm{d}\hat{r} \tag{6.14}$$

A ce stade, nous constatons que les éléments de couplage du potentiel sont diagonaux par rapport aux nombres quantiques I_1 et I_2. Il n'existe donc aucune transition entre des canaux présentant différentes valeurs de I_1 et I_2. Dans la suite, on pose donc $I_1'' = I_1$ et $I_2'' = I_2$ ce qui revient à ne considérer que les équations du système 6.6 présentant des solutions non nulles.

De plus, notons que les transformations 6.12 et 6.13 définissent les transformations unitaires permettant de transformer, respectivement, les vecteurs et les matrices de la représentation *i)*, en leurs équivalents dans la représentation *ii)*. Ce type de transformation a déjà été vu au chapitre 1 lorsqu'il est traité de la transformation vers le référentiel *Body–Fixed* des équations obtenues en *Space–Fixed* (cf. éq. 1.82 et 1.83). On sait donc que la relation 6.13 peut s'appliquer aux fonctions radiales et aux éléments de la matrice de transition, permettant ainsi de définir des quantités indépendantes des spins. Ainsi, on définit les fonctions radiales $\Psi_{j'l';\,j\,l}^{L_1'}(r)$, indépendantes des spins suivant (cf. éq. E.24 de l'Annexe E) :

$$\Psi_{\beta' l';\,\beta\,l}^{J}(r) = \sum_{L_1'} (-1)^{j'-j+F_1'+F_1} [L_1'][F_1' F' F_1 F]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{array}{cccc} - & L_1' & l' & j' \\ I_2 & - & F' & F_1' \\ F_1 & j & - & I_1 \\ F & l & J & - \end{array} \right\} \Psi_{j'l';\,j\,l}^{L_1'}(r) \tag{6.15}$$

et, on introduit ces fonctions dans le système d'équations différentielles 6.6, avec les éléments de couplage du potentiel définis par la relation 6.13. Le système 6.6 se factorise alors suivant (cf. Annexe E) :

$$0 = \sum_{L_1''} (-1)^{j''-j+F_1''+F_1} [L_1''][F_1'' F'' F_1 F]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{array}{cccc} - & L_1'' & l'' & j'' \\ I_2 & - & F'' & F_1'' \\ F_1 & j & - & I_1 \\ F & l & J & - \end{array} \right\} \tag{6.16}$$
$$\times \left[\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + k_{\beta''}^2 - \frac{l''(l''+1)}{r^2} \right] \Psi_{j''l'';\,j\,l}^{L_1''}(r) - \sum_{j'l'} \left\langle j'' l''; L_1'' \left| U \right| j' l'; L_1'' \right\rangle \Psi_{j'l';\,j\,l}^{L_1''}(r) \right]$$

Finalement, on constate que les solutions du système 6.6 sont données par un système d'équations différentielles similaire au cas où l'on n'aurait considéré que la structure rotationnelle (c.-à-d. le système en facteur dans l'expression précédente). L'unique différence réside dans la définition du nombre d'onde k_β où apparaissent les énergies des niveaux hyperfins et il est donc à priori nécessaire de résoudre ce système en prenant en compte explicitement ces énergies. Néanmoins, comme il a été vu à la section 5.1, les énergies des niveaux hyperfins diffèrent au maximum de quelques $2.5\,10^{-4}$ cm^{-1}. En comparaison des énergies auxquelles la résolution du système est effectuée, ces écarts sont

suffisamment faibles pour que l'on puisse les négliger et approximer : $E_{jF_1F} \sim E_j$, ce qui permet de réduire le nombre d'équations différentielles à résoudre. Dans ce cas, les solutions du problème sont données par la résolution d'un système d'équations différentielles où l'on inclut uniquement la structure rotationnelle de la molécule :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + k_{j''}^2 - \frac{l''(l''+1)}{r^2}\right] \Psi^{L_1''}_{j''l'';\,j\,l}(r) = \sum_{j'l'} \left\langle j''l''; L_1'' \left| U \right| j'l'; L_1'' \right\rangle \Psi^{L_1''}_{j'l';\,j\,l}(r) \tag{6.17}$$

D'après ce qui a été vu au chapitre 1, on sait que pour la structure rotationnelle, les conditions aux limites à imposer aux solutions du système sont (cf. éq. 1.58) :

$$\Psi^{L_1''}_{j'l';\,j\,l}(r) \underset{r\to\infty}{\sim} \delta_{j\,j'}\,\delta_{l\,l'}\,\mathrm{e}^{-ik_jr} - i^{-l-l'}\sqrt{\frac{k_j}{k_{j'}}}\,S^{L_1''}_{j'l';\,j\,l}\,\mathrm{e}^{ik_{j'}r} \tag{6.18}$$

Il reste à vérifier que ces conditions sont consistantes avec les conditions asymptotiques définies pour le cas de la structure hyperfine, données par l'expression 6.9. Tout d'abord, on réécrit l'expression 6.9 en utilisant la transformation 6.15 suivant :

$$\begin{aligned}\Psi^{J}_{\beta'l';\,\beta\,l}(r) &\underset{r\to\infty}{\sim} \sum_{L_1''}(-1)^{j'-j+F_1'+F_1}[L_1''][F_1'F'F_1F]^{\frac{1}{2}} \\ &\times \left\{\begin{array}{cccc} - & L_1'' & l' & j' \\ I_2 & - & F' & F_1' \\ F_1 & j & - & I_1 \\ F & l & J & - \end{array}\right\} \left[\delta_{j\,j'}\,\delta_{l\,l'}\,\mathrm{e}^{-ik_jr} - i^{-l-l'}\sqrt{\frac{k_j}{k_{j'}}}\,S^{L_1''}_{j'l';\,j\,l}\,\mathrm{e}^{ik_{j'}r}\right]\end{aligned} \tag{6.19}$$

A partir de la décomposition E.26 des coefficients 12-j (cf. Annexe E) et en utilisant l'orthogonalité des coefficients 9–j[1], on obtient, pour le terme en facteur de l'onde convergente :

$$\begin{aligned}&\sum_{L_1''}(-1)^{j'-j+F_1'+F_1}[L_1''][F_1'F'F_1F]^{\frac{1}{2}} \left\{\begin{array}{cccc} - & L_1'' & l' & j' \\ I_2 & - & F' & F_1' \\ F_1 & j & - & I_1 \\ F & l & J & - \end{array}\right\} \delta_{j\,j'}\,\delta_{l\,l'} \\ &= \sum_{x\,L_1''}(-1)^{j'-j+F_1'+F_1+F'-F}[xL_1''][F_1'F'F_1F]^{\frac{1}{2}} \left\{\begin{array}{ccc} J & l & F' \\ I_1 & j & F_1' \\ x & L_1'' & I_2 \end{array}\right\} \left\{\begin{array}{ccc} J & l & F \\ I_1 & j & F_1 \\ x & L_1'' & I_2 \end{array}\right\} \delta_{j\,j'}\,\delta_{l\,l'} \\ &= \delta_{j\,j'}\,\delta_{l\,l'}\,\delta_{F_1\,F_1'}\,\delta_{F\,F'}\end{aligned} \tag{6.21}$$

ce qui permet de voir que les conditions asymptotiques 6.9 sont vérifiées si les éléments de la matrice de diffusion incluant les spins sont définis suivant :

$$S^{J}_{\beta'l';\,\beta\,l} = \sum_{L_1''}(-1)^{j'-j+F_1'+F_1}[L_1''][F_1'F'F_1F]^{\frac{1}{2}} \left\{\begin{array}{cccc} - & L_1'' & l' & j' \\ I_2 & - & F' & F_1' \\ F_1 & j & - & I_1 \\ F & l & J & - \end{array}\right\} S^{L_1''}_{j'l';\,j\,l} \tag{6.22}$$

[1] Une relation analogue à l'équation E.28 de l'Annexe E, définissant les conditions d'orthogonalité des coefficients 12–j, est :

$$\sum_{gh}[gh] \left\{\begin{array}{ccc} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & j \end{array}\right\} \left\{\begin{array}{ccc} a & b & c' \\ d & e & f' \\ g & h & j \end{array}\right\} = \delta_{c\,c'}\,\delta_{f\,f'}\,\{abc\}\,\{def\}\,\{cfj\}\,[cf]^{-1} \tag{6.20}$$

où la quantité $\{abc\}$ vaut 1 si a, b et c vérifient les inégalités triangulaires et 0 dans le cas contraire.

Comme dit précédemment, ce résultat pour l'expression des éléments $S^J_{\beta' l';\beta l}$ était attendu. Les éléments de la matrice de transition sont ensuite définis par la relation :

$$T^J_{\beta' l';\beta l} = i\left[\delta_{\beta\beta'}\,\delta_{ll'} - S^J_{\beta' l';\beta l}\right] \tag{6.23}$$

et, compte tenu de l'égalité 6.21, on voit que la relation 6.22 permet aussi de définir le lien entre les éléments de la matrice de transition $T^J_{\beta' l';\beta l}$ et ceux de la matrice $T^{L_1}_{j' l';j l}$. Les sections efficaces de collision sont ensuite définies par :

$$\sigma_{jF_1F;j'F_1'F'} = \frac{\pi}{k_j^2[F]}\sum_J [J]\sum_{l\,l'} |T^J_{j'F_1'F'l';jF_1Fl}|^2 \tag{6.24}$$

En utilisant l'équivalent de l'expression 6.22 pour les éléments de la matrice de transition, on obtient que les sections efficaces entre niveaux hyperfins son données par :

$$\begin{aligned}\sigma_{jF_1F;j'F_1'F'} &= \frac{\pi}{k_j^2[F]}\sum_J [J]\sum_{l\,l'}\sum_{L_1L_1'}[L_1L_1'F_1'F'F_1F]\left\{\begin{array}{cccc} - & L_1 & l' & j' \\ I_2 & - & F' & F_1' \\ F_1 & j & - & I_1 \\ F & l & J & - \end{array}\right\} \\ &\times\left\{\begin{array}{cccc} - & L_1' & l' & j' \\ I_2 & - & F' & F_1' \\ F_1 & j & - & I_1 \\ F & l & J & - \end{array}\right\} T^{L_1}_{j'l';j\,l}\,T^{L_1'\,*}_{j'l';j\,l}\end{aligned} \tag{6.25}$$

Factorisation : tenseurs d'opacité

Par application du théorème de Wigner–Eckart, il est possible de définir des quantités contenant l'ensemble de l'information liée à la dynamique de la collision [2; 22; 3]. Ces quantités, notées $P^K_{jj'}$ et appelées *tenseurs d'opacité*, s'obtiennent à partir des éléments de la matrice réduite de transition définis par :

$$\langle j'l'||T^{L_1}||jl\rangle = [K]\sum_{L_1}(-1)^{-j-l'-L_1}[L_1]\left\{\begin{array}{ccc} j & j' & K \\ l' & l & L_1' \end{array}\right\} T^{L_1}_{j'l';j\,l} \tag{6.26}$$

A partir de ces éléments, on détermine que l'expression des tenseurs d'opacité est (cf. Annexe E) :

$$\begin{aligned} P^K_{jj'} &= \frac{1}{[K]}\sum_{ll'}|\langle j'l'||T^{L_1}||jl\rangle|^2 \qquad (6.27)\\ &= [K]\sum_{l\,l'}\sum_{L_1L_1'}(-1)^{-L_1-L_1'}[L_1L_1']\left\{\begin{array}{ccc} j & j' & K \\ l' & l & L_1 \end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} j & j' & K \\ l' & l & L_1' \end{array}\right\} T^{L_1}_{j'l';j\,l}\,T^{L_1'\,*}_{j'l';j\,l}\end{aligned}$$

On montre alors que les sections efficaces données par la relation 6.25 peuvent être exprimées sous une forme factorisée où l'on fait apparaître les tenseurs d'opacité (cf. Annexe E) :

$$\sigma_{jF_1F;jF_1'F'} = \frac{\pi}{k_j^2}[F_1F_1'F']\sum_K\left\{\begin{array}{ccc} F_1 & F_1' & K \\ F' & F & I_2 \end{array}\right\}^2\left\{\begin{array}{ccc} j & j' & K \\ F_1' & F_1 & I_1 \end{array}\right\}^2 P^K_{jj'} \tag{6.28}$$

Il est important de remarquer que tous les tenseurs ne contribuent pas à la description des sections efficaces. En raison des règles de sélection introduites par les coefficients de Wigner–6j, seuls les tenseurs dont l'ordre K vérifie les inégalités triangulaires :

$$|a' - a| \leq K \leq a + a' \tag{6.29}$$

où a réfère aux nombres quantiques j, F_1 et F, vont être utiles à la description de la transition $jF_1F \rightarrow j'F_1'F'$. Notons que ce type de factorisation est proche de celle rencontrée dans l'expression des sections efficaces en IOS (cf. section 1.4.3) : on factorise alors dans l'expression des sections efficaces la partie dynamique, ce qui fait apparaître des coefficients spectroscopiques issus de l'algèbre des moments angulaires.

A partir de la relation 6.28, on obtient certaines propriétés concernant la sommation des sections efficaces hyperfines[2] :

$$\sum_{F_1'F'} \sigma_{jF_1F\,;\,jF_1'F'} = \sigma_{j;j'} \tag{6.31}$$

$$\sum_{F_1F} \frac{[F]}{[j]}\,\sigma_{jF_1F\,;\,jF_1'F'} = \frac{[F']}{[j']}\sigma_{j;j'} \tag{6.32}$$

et dans ces relations, on voit apparaître les sections rotationnelles définies par :

$$\sigma_{j;j'} = \frac{\pi}{[j]k_j^2}\sum_K P_{jj'}^K \tag{6.33}$$

Approximation IOS

Dans l'approximation IOS, les éléments de la matrice totale de transition, $T^J_{j'l';\,j\,l}$, sont reliés aux éléments de l'expansion de la matrice de transition en IOS, $T_L^{\bar{l}\bar{j}}$, suivant (cf. éq. 1.158 de la section 1.4.3) :

$$T^J_{j'l';\,j\,l} \;=\; i^{\,l+l'-2\bar{l}}\sum_L (-1)^{J+L}\,\frac{[jj'll']^{\frac{1}{2}}}{[L]}\,C^{L\,0}_{j\,0\,j'\,0}C^{L\,0}_{l'\,0\,l\,0}\left\{\begin{array}{ccc} j' & J & l' \\ l & L & j \end{array}\right\}T_L^{\bar{l}\bar{j}} \tag{6.34}$$

En insérant cette expression dans les éléments de matrice réduite définis par 6.26, on obtient, que dans l'approximation IOS, ceux–ci s'expriment suivant :

$$\begin{aligned}\langle j'l'||T^{L_1}_{\bar{j}\bar{l}}||jl\rangle \;&=\; [K]\,i^{\,l+l'-2\bar{l}}\sum_L(-1)^{-j-l'+L}\,\frac{[jj'll']^{\frac{1}{2}}}{[L]}\,C^{L\,0}_{j\,0\,j'\,0}\,C^{L\,0}_{l'\,0\,l\,0}\,T_L^{\bar{l}\bar{j}} \\ &\quad\times\underbrace{\sum_{L_1}[L_1]\left\{\begin{array}{ccc} j & l & L_1' \\ l' & j' & K \end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} j & l & L_1 \\ l' & j' & L \end{array}\right\}}_{=\,\delta_{K\,L}\,[K]^{-1}} \\ &=\; \frac{1}{[K]}\,i^{\,l+l'-2\bar{l}}(-1)^{-j-l'+K}\,[jj'll']^{\frac{1}{2}}\,C^{K\,0}_{j\,0\,j'\,0}\,C^{K\,0}_{l'\,0\,l\,0}\,T_K^{\bar{l}\bar{j}}\end{aligned} \tag{6.35}$$

On voit alors à partir de la relation 6.27 que dans cette approximation, les tenseurs d'opacité sont donnés par :

$$P^K_{jj'} = \frac{[jj']}{[K]^3}\left(C^{K\,0}_{j\,0\,j'\,0}\right)^2\sum_{ll'}[ll']\left(C^{K\,0}_{l'\,0\,l\,0}\right)^2|T_K^{\bar{l}\bar{j}}|^2 \tag{6.36}$$

[2]Ces relations sont dérivées à partir de la relation :

$$\sum_X[X]\left\{\begin{array}{ccc} a & b & X \\ c & d & p \end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} a & b & X \\ c & d & q \end{array}\right\} = \delta_{p\,q}\,\{adp\}\{bcp\}[p]^{-1} \tag{6.30}$$

ou $\{abc\}$ vaut 1 si $|a-b| \leq c \leq a+b$ et 0 dans le contraire.

En effectuant le choix $\bar{l} = l'$ (cf. section 1.4.3), on obtient alors :

$$\begin{aligned} P^K_{jj'} &= \frac{[jj']}{[K]^3} \left(C^{K\,0}_{j\,0\,j'\,0}\right)^2 \sum_{l'} [l'] |T^{l'\,\bar{j}}_K|^2 \quad \times \quad \underbrace{\sum_l [l] \left(C^{K\,0}_{l'\,0\,l\,0}\right)^2}_{=[K]} \\ &= \frac{[jj']}{[K]^2} \left(C^{K\,0}_{j\,0\,j'\,0}\right)^2 \sum_{l'} [l'] |T^{l'\,\bar{j}}_K|^2 \end{aligned} \tag{6.37}$$

Cette expression se symétrise en introduisant les coefficients de Wigner 3–j, donnant :

$$P^K_{jj'} = [jj'] \begin{pmatrix} j & j' & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sum_{l'} \frac{[l']}{[K]} |T^{l'\,\bar{j}}_K|^2 \tag{6.38}$$

De plus, une propriété liée à l'approximation ES (et donc présente en IOS) est que les quantités dynamiques peuvent être exprimées en fonction des sections efficaces depuis le niveau fondamental. En rappelant l'expression 1.167 de la section 1.4.3, on obtient pour les tenseurs d'opacité :

$$P^K_{jj'} = \frac{k_0^2}{\pi} [jj'] \begin{pmatrix} j & j' & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sigma_{0;K} \tag{6.39}$$

et, à partir de la relation 6.28, on trouve que l'approximation IOS des sections efficaces entre niveaux hyperfins est :

$$\begin{aligned} \sigma_{jF_1F\,;\,jF_1'F'} &= \frac{k_0^2}{k_j^2} [jj'F_1F_1'F'] \sum_K \begin{Bmatrix} F_1 & F_1' & K \\ F' & F & I_2 \end{Bmatrix}^2 \\ &\times \begin{Bmatrix} j & j' & K \\ F_1' & F_1 & I_1 \end{Bmatrix}^2 \begin{pmatrix} j & j' & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sigma_{0;K} \end{aligned} \tag{6.40}$$

6.2 Calculs de Dynamique : sections efficaces rotationnelles

6.2.1 Surface de potentiel (SEP)

Pour le système N_2H^+–He, le potentiel d'interaction ou *surface d'énergie potentielle* (SEP) se développe suivant :

$$V(r,\theta) = \sum_\lambda v_\lambda(r) P_\lambda(\cos\theta) \tag{6.41}$$

où le terme $\lambda = 0$ décrit le comportement isotrope du potentiel et où les autres termes décrivent son anisotropie. Afin de résoudre le système d'équations couplées, il est nécessaire de connaître les termes $v_\lambda(r)$. Notons que dans l'expression de la moyenne du potentiel, ces termes sont pondérés par les coefficients de Percival–Seaton (c.-à-d. le terme spectroscopique qui apparaît en facteur de $v_\lambda(r)$ dans une expression équivalente à l'expression 1.40 pour le cas diatome–atome). Ces coefficients donnent un poids important aux valeurs de λ telles que $\lambda = |j' - j|$.

Précédemment, les collisions de N_2H^+ avec He ont été étudiées par Green [18]. Le potentiel est calculé à partir de la méthode *Self–Consistant Field* (SCF) et avec une base limitée d'orbitales moléculaires (c.-à-d. "double–zeta"). Comme précisé par l'auteur, ce calcul donne une description semi–quantitative de l'interaction. Les moyens numériques actuels permettent une meilleure description des SEPs, ce qui a motivé le calcul d'une nouvelle surface. Ce calcul a été effectué par M. Meuwly et on se référera à l'Annexe G pour les aspects la concernant. Cette surface a été déterminée

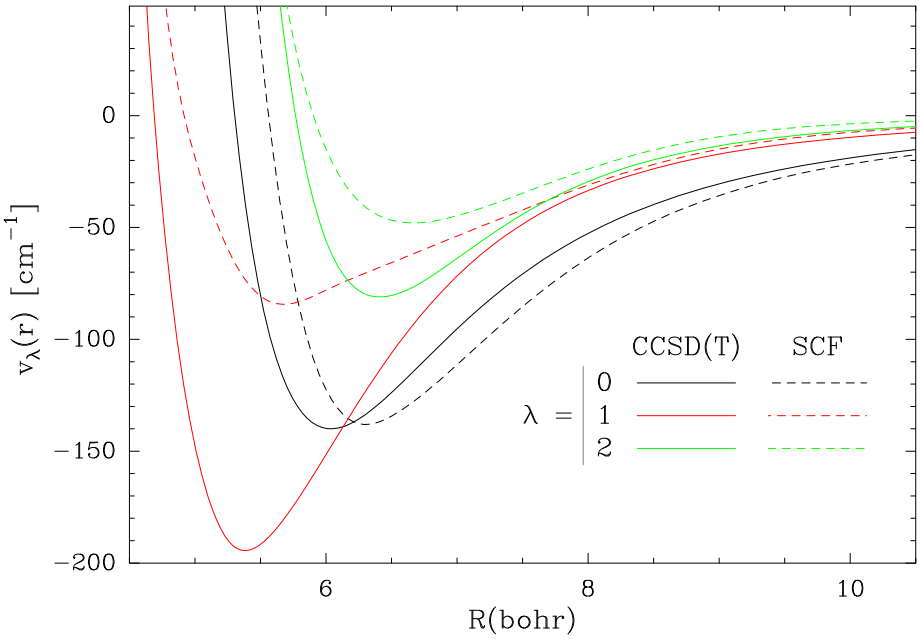


Figure 6.1 – *Comparaison entre les coefficients radiaux des potentiels SCF [18] (traits continus) et CCSD(T) (traits discontinus)*

par un calcul *Coupled–Cluster* avec une base d'orbitales moléculaires plus étendue que pour le calcul de la surface SCF (c.-à-d. "triple–zeta"). Dans la suite, on se référera à ces surfaces en utilisant les dénominations surface SCF et surface CCSD(T).

La Figure 6.1 montre les comportements respectifs des coefficients radiaux des surfaces SCF et CCSD(T). On constate que les termes isotropes sont similaires en magnitude avec un décalage du minimum vers les courtes distances pour la surface CCSD(T). En revanche, on constate que la profondeur des puits des termes anisotropes $v_1(r)$ et $v_2(r)$ est beaucoup plus importante pour la surface CCSD(T) par comparaison avec la surface SCF.

6.2.2 Aspect numérique : MOLSCAT

La résolution du système d'équations couplées est faite en utilisant le code MOLSCAT[3]. En pratique, l'obtention de résultats passe, tout d'abord, par l'implémentation de la SEP et la détermination de l'échantillonnage de la grille d'énergie du calcul. Ensuite, il faut déterminer le pas d'intégration du propagateur (contrôlé par le paramètre STEPS) et la base rotationnelle à inclure (paramètre JMAX), ces deux paramètres devant être ajustés en fonction de l'énergie totale du calcul. Ces paramètres sont choisis par rapport à un critère de convergence sur les transitions auxquelles on s'intéresse et, dans la Table 6.1, sont indiquées les valeurs de ces paramètres permettant, dans le cas présent, l'obtention de résultats convergés à mieux de 3%.

Les autres paramètres à ajuster : le nombre de coefficients dans l'expansion du potentiel ($\lambda_{max} = 11$ pour la surface CCSD(T)), les constantes spectroscopiques décrivant les niveaux d'énergie des molécules (cf. section 5.1), la masse réduite du système collisionnel ($\mu = 3.51735812$ uma) sont fixés indépendamment de l'énergie. Enfin, le calcul s'effectuant pour un moment J donné, il est nécessaire de déterminer la valeur maximale de J dans le développement en ondes partielles. Dans la cas présent, la convergence sur J est déclarée lorsque la contribution de 4 ondes partielles

[3] J. M. Hutson and S. Green, MOLSCAT computer code, version 14 (1994), distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the Engineering and Physical Sciences Research Council (UK).

est inférieure à, respectivement, $\delta_D = 0.03$ Å^2 et $\delta_O = 0.005$ Å^2, pour les sections élastiques et inélastiques. Notons que dans les équations d'équilibre statistique, seules les collisions inélastiques interviennent, et l'obtention de résultats convergés pour les sections inélastiques est en général obtenu avec $\delta_D = 0.3$ Å^2. Dans le cas présent, il est nécessaire de connaître les transitions hyperfines quasi–élastiques, c.-à-d. associées à une transition rotationnelle élastique d'où le choix de δ_D.

Energie (cm^{-1})	3<.<7	7<.<25	25 <.<170	170 <.< 400	400 <.< 750	750 <.< 1000
STEPS	20	20	10	10	10	10
JMAX	16	18	18	20	26	28

Table 6.1 – *Paramètres définissant la convergence pour les énergies inférieures à 1000 cm^{-1}. Le paramètre STEPS définit le pas d'intégration et le paramètre JMAX le nombre de niveaux rotationnels à inclure dans le calcul.*

6.2.3 Influence de la base rotationnelle

Lors de l'étude effectuée par Green [18] le nombre de niveaux rotationnels inclus était peu élevé, en raison de la limitation imposée par les moyens numériques de l'époque. Une première étape de notre travail a consisté à utiliser la surface SCF afin de re–calculer les sections efficaces rotationnelles. La comparaison entre ces résultats et ceux publiés par Green permet de mettre en avant, dans un premier temps, l'erreur induite par la troncature de base. Par la suite, ces résultats permettront de souligner l'influence de la SEP sur les sections efficaces.

j' / j	0		1		2	
0	...	...	1.2274	1.2790 (−4.0)	0.1534	0.1740 (−11.8)
1	1.0008	1.0435 (−4.1)	...	...	0.4126	0.5160 (−20.0)
2	0.4493	0.5100 (−11.9)	1.4830	1.8527 (−20.0)	...	...
3	0.2833	0.2667 (6.2)	0.8767	0.7542 (16.2)	1.3679	1.3901 (−1.6)
4	0.2130	0.1651 (29.0)	0.4561	0.3527 (29.3)	1.0444	1.0561 (−1.1)
5	0.1250	0.0677 (84.6)	0.5298	0.2946 (79.8)	0.8411	0.4800 (75.2)

j' / j	3		4		5	
0	0.0093	0.0087 (6.9)	0.0002	0.0002	0.0000	0.0000
1	0.0233	0.0201 (15.9)	0.0004	0.0003	0.0000	0.0000
2	0.1307	0.1328 (−1.6)	0.0035	0.0036	0.0000	0.0000
3	...	...	0.0564	0.0562 (0.0)	0.0005	0.0003
4	1.5937	1.5623 (2.0)	...	...	0.0194	0.0133 (45.9)
5	1.0029	0.6362 (57.6)	1.3893	0.8101 (71.5)	...	...

Table 6.2 – *Constantes de vitesse de collision obtenues à $T = 5$ K à partir de la SEP de Green. La première colonne correspond aux calculs effectués avec la base étendue et la seconde colonne reproduit les résultats obtenus par Green [18] ainsi que l'écart relatif par rapport aux résultats de la colonne 1 (c.-à-d. (col. 1- col. 2)/ col. 2 × 100) lorsque les taux de Green sont connus avec plus de 2 chiffres significatifs.*

La gamme d'énergie totale couverte lors de ce calcul préliminaire, $E \in [3\,;\,80$ cm$^{-1}]$, permet d'assurer une convergence à mieux de $\sim 8\ k_BT$ lors du calcul des taux à $T = 5$ K, pour les transitions jusque $j = 5$. Dans le cas présent, les calculs sont effectués avec base rotationnelle incluant de 16 à

18 niveaux de rotation pour N_2H^+ (cf. Table 6.1) : lors de l'étude menée par Green [18], le nombre maximum de niveaux rotationnels inclus était de 7. Les sections connectant les 5 premiers niveaux sont présentées sur la Figure 6.2 et les taux calculés à $T = 5$ K sont donnés dans la Table 6.2.

Notons que par la suite, la comparaison entre les deux séries de calculs est faite par l'intermédiaire des taux de collision. Donc, les différences ne sont pas uniquement dues aux choix respectifs des bases rotationnelles : elles sont aussi une conséquence des choix faits sur d'autres paramètres, comme par exemple le propagateur, le pas et le domaine d'intégration, le nombre d'ondes partielles, les constantes spectroscopiques, l'échantillonnage de la grille en énergie ... Néanmoins, les tests de convergence que nous avons effectués sur la base rotationnelle montrent que l'origine principale des écarts est la base rotationnelle. La comparaison qui suit reste cependant qualitative du fait du nombre des paramètres qui diffèrent dans les deux calculs.

On constate que la troncature de base modifie l'ensemble des taux, les écarts pouvant être importants ($> 20\%$) pour les taux concernant les transitions au delà de $j = 4$. On remarquera de plus que l'utilisation d'une base plus importante tend à entraîner un "transfert de flux" : l'augmentation du nombre de niveaux fermés augmente la magnitude des sections de nombre quantique j élevé (ici, $j > 3$). La matrice S étant unitaire, le gain de flux pour ces sections se répercute par une diminution du flux des sections entre des niveaux d'énergie moins élevée.

On remarquera aussi que l'écart relatif entre les taux en excitation et les taux en désexcitation n'est pas toujours identique. En dehors des différences dues aux chiffres significatifs disponibles, ces écarts peuvent s'expliquer, d'une part, par l'utilisation de constantes rotationnelles différentes dans les deux calculs (les constantes utilisées par Green n'étant pas spécifiées), et d'autre part, par un mauvais échantillonnage de la grille en énergie. Les taux que nous avons obtenu vérifient les relations de bilan détaillé à mieux de 1%, en dehors des transitions $j = 1-4$, $2-4$ et $3-4$ pour lesquelles la précision est $< 3\%$. Pour ces trois dernières transitions, les erreurs obtenues sont plus importantes en raison d'une mauvaise description de la région $E = 65 - 70$ cm^{-1} (voir Figure 6.2).

j' / j	0		1		2	
0	...	...	1.2274	1.6127 (−23.9)	0.1534	0.2409 (−36.3)
1	1.0008	1.3166 (−24.0)	...	...	0.4126	0.5081 (−18.8)
2	0.4493	0.7059 (−36.3)	1.4830	1.8262 (−18.8)	...	...
3	0.2833	0.3880 (−27.0)	0.8767	1.0085 (−13.1)	1.3679	1.9422 (−29.6)
4	0.2130	0.2651 (−19.6)	0.4561	0.6986 (−34.7)	1.0444	1.4243 (−26.7)
5	0.1250	0.2125 (−41.2)	0.5298	0.7143 (−25.8)	0.8411	1.1540 (−27.1)

j' / j	3		4		5	
0	0.0093	0.0127 (−26.7)	0.0002	0.0003	0.0000	0.0000
1	0.0233	0.0269 (−13.4)	0.0004	0.0007	0.0000	0.0000
2	0.1307	0.1858 (−29.7)	0.0035	0.0049	0.0000	0.0001
3	...	...	0.0564	0.0725 (−22.2)	0.0005	0.0006
4	1.5937	2.0207 (−21.1)	...	...	0.0194	0.0197 (−1.5)
5	1.0029	1.2044 (−16.7)	1.3893	1.4094 (−1.4)	...	...

Table 6.3 – *Comparaison entre les constantes de vitesse à $T = 5$ K obtenues à partir des surfaces SCF (1ère colonne) et CCSD(T) (2ème colonne). L'erreur relative entre les deux jeux de données est indiquée en deuxième colonne.*

6.2.4 Influence de la SEP

Les sections efficaces obtenues à partir des surfaces SCF et CCSD(T) sont présentées sur la Figure 6.2 pour les transitions jusque $j = 4$. On constate que globalement, les sections obtenues avec la surface CCSD(T) sont de plus grande magnitude pour l'ensemble des transitions. Ceci peut être mis en rapport avec la plus grande anisotropie de la surface CCSD(T) (cf. Figure 6.1), bien qu'il soit difficile d'établir un lien quantitatif entre les variations des coefficients $v_\lambda(r)$ et les sections efficaces. Notons de plus que pour ce système, la zone en énergie présentant des résonances s'étend jusqu'à des énergies de l'ordre de $E_c \sim 100 - 150$ cm^{-1}. Les résonances sont dues à la formation d'états quasi-liés et se produisent tant que l'énergie cinétique du système en collision est comparable à la profondeur du puits de potentiel. A plus haute énergie, la formation d'états quasi-liés est rendue impossible par le terme centrifuge.

Les taux de collision à $T = 5$ K obtenus avec la surface CCSD(T) sont comparés aux taux SCF dans la Table 6.3. On obtient, pour l'ensemble des transitions, que les taux CCSD(T) sont globalement supérieurs de 20-30% par rapport aux taux SCF. Comme dit précédemment, il n'y a cependant pas de corrélation évidente entre la modification des magnitudes des coefficients radiaux et les variations de magnitude des sections efficaces, les minima des coefficients $v_\lambda(r)$ étant modifiées, pour $\lambda = 1$ et 2 par des facteurs multiplicatifs bien supérieurs à 2.

En Annexe G, les taux obtenus avec la surface CCSD(T) sont comparés aux résultats de Green [18] pour les températures $T = 10$ K et $T = 40$ K. Cette comparaison permet de prédire qualitativement les différences que l'on obtiendrait lors de l'utilisation des taux de collision (lors de la modélisation de l'émission de N_2H^+, les taux de collisions utilisés jusque là sont ceux calculés par Green ou ceux du système HCO^+–H_2 [14], cf. chapitre 7). Cependant, il est important de noter que la comparaison ne porte pas uniquement sur l'influence de la SEP mais aussi sur la base rotationnelle utilisée lors des calculs de dynamique.

6.3 Calculs de Dynamique : sections efficaces hyperfines

Les sections efficaces entre niveaux hyperfins sont calculées en utilisant la méthode présentée à la section 6.1. La Figure 6.4 montre les sections efficaces obtenues pour les transitions entre les niveaux hyperfins associés à la transition rotationnelle $j = 3 - 4$. Sur cette figure, on constate que les sections efficaces telles que $\Delta F = \Delta F_1 = \Delta j$ ont des magnitudes plus importantes que les autres sections efficaces, l'écart étant d'autant plus marqué que l'énergie augmente.

6.3.1 Règles de prépondérance

Afin d'étudier le comportement relatif observé pour les sections efficaces, on considère l'expression des sections donnée par la relation 6.28. Comme souligné précédemment, cette expression fait apparaître un terme spectroscopique et un terme dynamique représenté par les tenseurs d'opacité $P^K_{jj'}$. Ces tenseurs ont auparavant été étudiés (voir p. ex. [3]) et il a été montré qu'ils présentent des variations bien définies avec l'ordre K : les tenseurs de plus grande magnitude sont ceux pour lesquels les parités de K et $j + j'$ sont identiques et, au sein d'une même parité, la magnitude des tenseurs décroît avec l'ordre K. Sur la Figure 6.5 sont présentés les tenseurs d'opacités obtenus pour les transitions $j = 1 - 2$, $j = 1 - 5$, $j = 2 - 4$ et $j = 3 - 4$ à des énergies totales $E < 1000$ cm^{-1}. On constate que le comportement attendu est globalement vérifié pour les énergies totales $E > 300$ cm^{-1}. Par contre, pour les énergies plus faibles correspondant à la gamme d'énergie où sont présentes les résonances, on voit que généralement les tenseurs sont de magnitudes comparables.

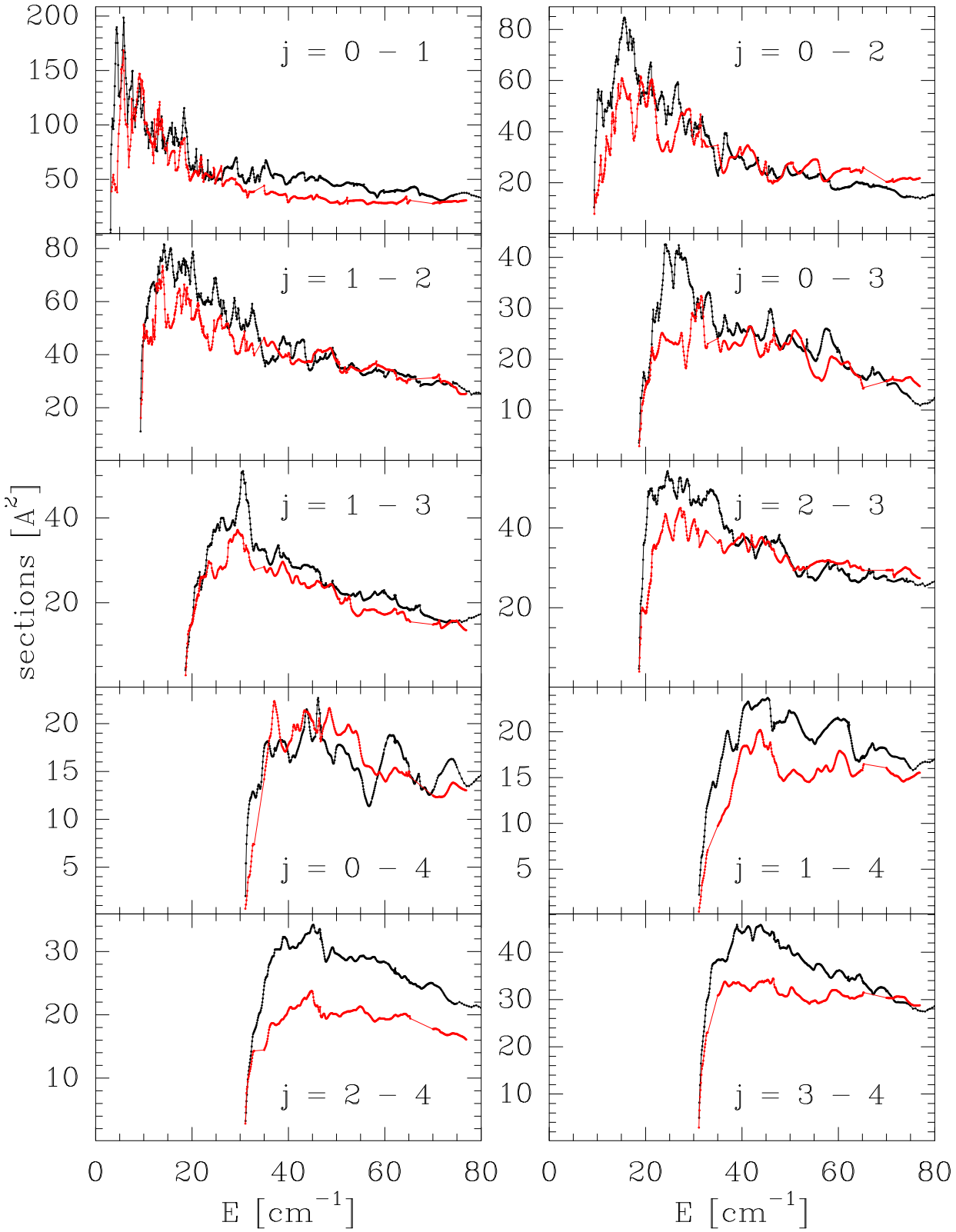


Figure 6.2 – *Comparaison entre les sections efficaces calculées avec le potentiel de Green (rouge) et les sections obtenues avec le potentiel de Meuwly (noir) pour les niveaux de rotation jusque j=4.*

Développement semi–classique des coefficients de Wigner–6j : Formule d'Edmond

L'influence du terme spectroscopique sur la magnitude des sections peut être comprise en utilisant la *formule D'Edmond*. Celle–ci définit la limite semi-classique des coefficients de Wigner–6j, lorsque a, b, $K \gg m$, n, 1 :

$$\left\{ \begin{array}{ccc} a & b & K \\ b+m & a+n & 1 \end{array} \right\}^2 \sim \frac{1}{[ab]} \times [d^1_{m\,n}(\theta)]^2, \tag{6.42}$$

où m et n prennent, dans le cas présent, les valeurs -1, 0 ou 1, et où la fonction $d^J_{m\,n}(\theta)$ est définie à partir de la matrice de rotation $D^J_{m\,n}(\phi,\theta,\chi)$ (aussi appelée *fonction de Wigner D*) suivant la relation :

$$D^J_{m\,n}(\phi,\theta,\chi) = \mathrm{e}^{-im\phi}\, d^J_{m\,n}(\theta)\, \mathrm{e}^{-in\chi} \tag{6.43}$$

m \ n	-1	0	1
-1	$\frac{(1+\cos\theta)^2}{4}$	$\frac{\sin^2\theta}{2}$	$\frac{(1-\cos\theta)^2}{4}$
0	$\frac{\sin^2\theta}{2}$	$\cos^2\theta$	$\frac{\sin^2\theta}{2}$
1	$\frac{(1-\cos\theta)^2}{4}$	$\frac{\sin^2\theta}{2}$	$\frac{(1+\cos\theta)^2}{4}$

Table 6.4 – *Fonctions* $[d^1_{mn}(\theta)]^2$

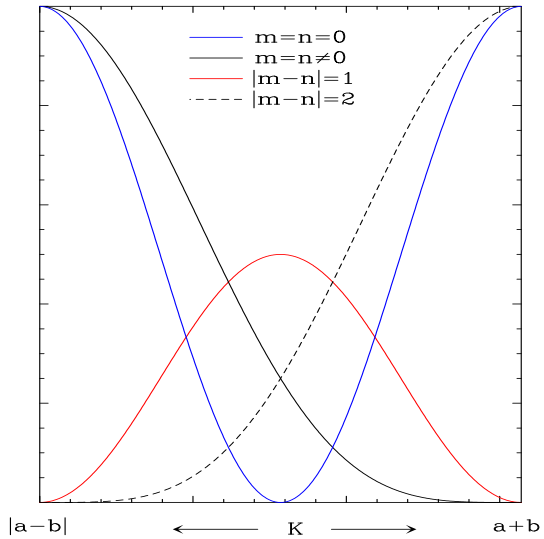


Figure 6.3 – *Comportement des fonctions* $[d^1_{m\,n}(\theta)]^2$ *pour les différentes valeurs possibles de* $|m-n|$. *Sur l'axe des ordonnées sont indiquées les valeurs extrêmes prises par l'ordre* K *des tenseurs d'opacité.*

Pour la valeur particulière $J = 1$, les valeurs prises par les fonctions $[d^J_{m\,n}(\theta)]^2$ sont données dans la Table 6.4. Dans la *formule d'Edmond*, l'angle θ est lié aux nombres quantiques par la relation :

$$\cos\theta = \frac{a(a+1)+b(b+1)-K(K+1)}{2\sqrt{a(a+1)b(b+1)}}. \tag{6.44}$$

En combinant cette relation avec le fait que K vérifie l'inégalité triangulaire $|a-b| < K < a+b$, on voit que les valeurs de θ correspondant aux valeurs limites autorisées pour K sont telles que :

$$\begin{array}{lllll} \text{si} & K = |a-b| & \Rightarrow & \cos\theta & = \sqrt{\dfrac{[\max(a,b)+1]\min(a,b)}{[\min(a,b)+1]\max(a,b)}} \underset{a,b\gg 1}{\sim} +1 \\ \text{si} & K = a+b & \Rightarrow & \cos\theta & = -\sqrt{\dfrac{ab}{(a+1)(b+1)}} \underset{a,b\gg 1}{\sim} -1 \end{array}$$

Sur la Figure 6.3, le comportement des fonctions $[d^J_{m\,n}(\theta)]^2$ est représenté pour les différentes valeurs possibles de $|m-n|$.

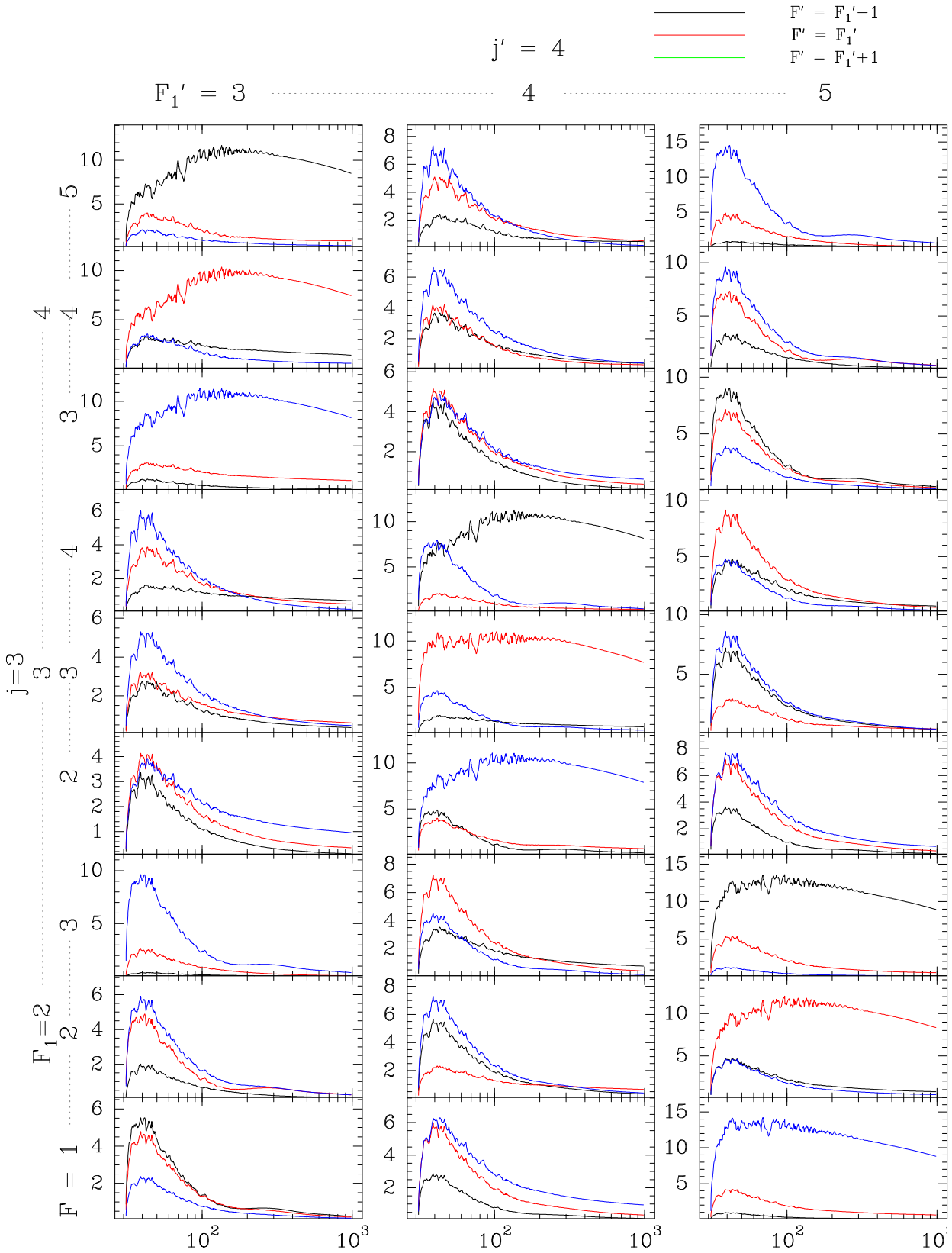


Figure 6.4 – *Transitions entre niveaux hyperfins associées à la transition $j = 3 - 4$.*

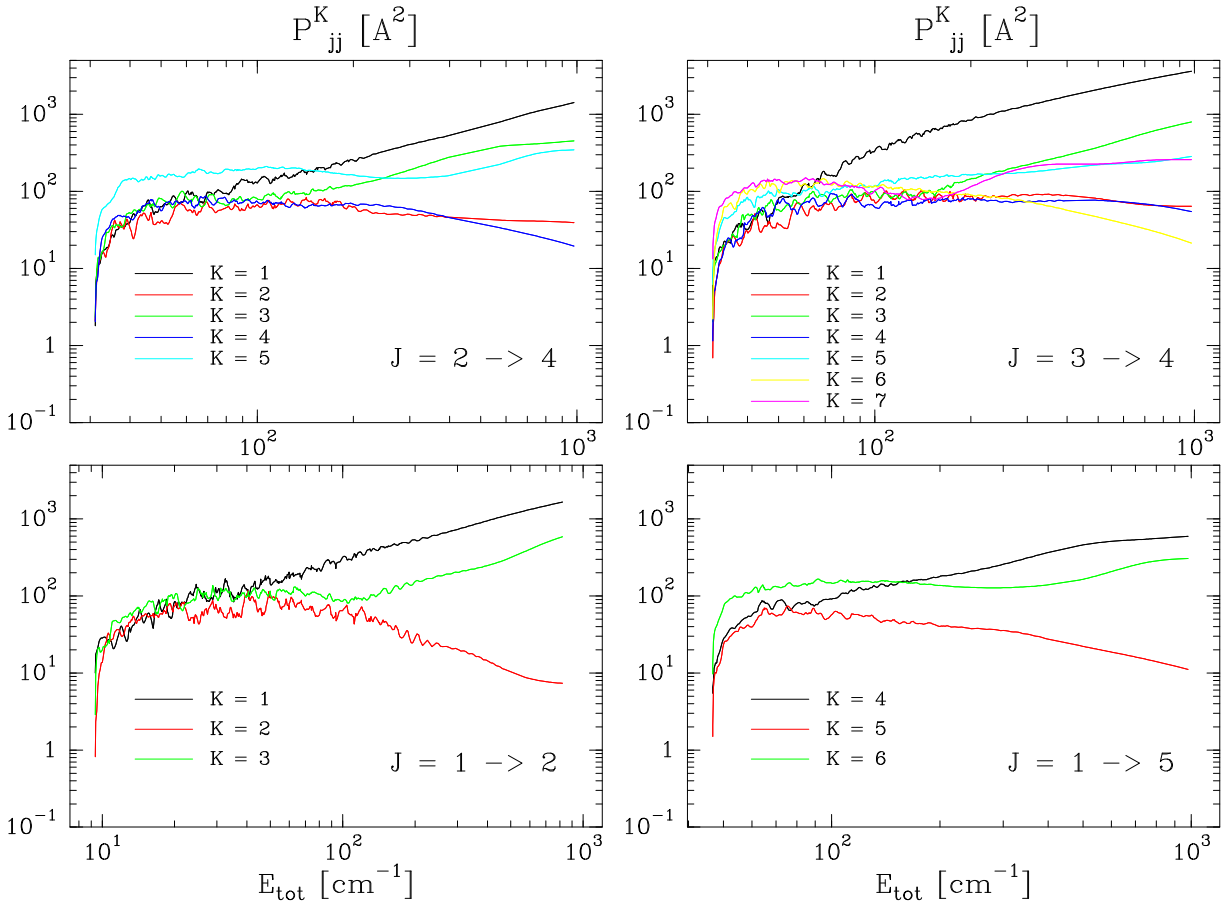


Figure 6.5 – *Tenseurs d'opacité pour les transitions $j = 1 - 2$, $j = 1 - 5$, $j = 2 - 4$ et $j = 3 - 4$.*

Magnitudes relatives des sections efficaces

On considère à nouveau l'expression 6.28 obtenue pour les sections efficaces. Dans un premier temps, on réécrit cette expression sous la forme :

$$\sigma_{jF_1F\,;jF_1'F'} = \frac{\pi}{k_j^2}[F_1F_1'F'] \sum_K \left\{ \begin{array}{ccc} F_1 & F_1' & K \\ F' & F & I_2 \end{array} \right\}^2 P^K_{jF_1,j'F_1'} \tag{6.45}$$

$$\text{avec} \quad P^K_{jF_1,j'F_1'} = \left\{ \begin{array}{ccc} j & j' & K \\ F_1' & F_1 & I_1 \end{array} \right\}^2 P^K_{jj'} \tag{6.46}$$

où l'on a défini les pseudo–tenseurs $P^K_{jF_1,j'F_1'}$ qui incluent le terme spectroscopique lié à la structure hyperfine du noyau d'azote externe. En se basant sur la discussion précédente, il est possible de discuter la magnitude de ces pseudo–tenseurs qui dépend à la fois du terme spectroscopique et du comportement des tenseurs $P^K_{jj'}$. Tout d'abord, on effectue le parallèle avec ce qui a été dit précédemment en considérant la relation 6.42 et on pose $a \equiv j$ et $b \equiv j'$, ce qui implique que l'on a alors : $\Delta F_1 = \Delta j + m - n$.

On considère ensuite l'ensemble des pseudo–tenseurs pour lesquels les nombres quantiques j et F_1 sont fixés. A partir de la Figure 6.3, on voit que l'influence du terme spectroscopique dépend de l'ordre K et de la valeur prise par $|m-n|$. Si l'on se place dans le cas "idéal" où les tenseurs $P^K_{jj'}$ les plus importants sont ceux dont l'ordre K est bas, c.-à-d. tels que $|j-j'| < K < 1/2\,(j+j'+|j-j'|)$, on voit à partir de la Figure 6.3 que les pseudo–tenseurs $P^K_{jF_1,j'F_1'}$ les plus importants vont être ceux pour lesquels on a $|m-n| = 0$. Autrement dit, si l'on fixe de plus la valeur de j', on obtient que le

tenseur le plus important est celui pour lequel $F_1' = F_1 + \Delta j$.

Dans le cas du système N_2H^+ – He, l'hypothèse faite sur le comportement des tenseurs $P^K_{jj'}$ est vérifiée aux énergies totales $E > 300$ cm^{-1}. Dans la zone de résonance, les tenseurs $P^K_{jj'}$ sont tous du même ordre de grandeur et des écarts à la règle de prépondérance $\Delta F_1 = \Delta j$ sont alors possibles. Notons de plus que cette règle permet de définir les sections efficaces les plus importantes si l'on s'intéresse à une molécule ayant un unique spin nucléaire. Elle a auparavant été discutée par Alexander [4].

Dans le cas des transitions issues d'un niveau jF_1F et allant vers les niveaux de nombres quantiques $j'F_1'$, le comportement relatif des sections efficaces est déterminé à la fois par le terme spectroscopique lié à la structure hyperfine du noyau d'azote interne et par le comportement des pseudo–tenseurs $P^K_{jF_1,j'F_1'}$. Le comportement de ces pseudo–tenseurs est fortement influencé par le premier terme spectroscopique : celui–ci augmente la magnitude des tenseurs d'ordres bas si l'on considère les transitions telles que $\Delta F_1 = \Delta j$, d'ordres intermédiaires lorsque $\Delta F_1 = \Delta j \pm 1$ et d'ordres élevés pour $\Delta F_1 = \Delta j \pm 2$.

De manière similaire à ce qui a été fait précédemment, on pose tout d'abord pour le second terme spectroscopique $a \equiv F_1$ et $b \equiv F_1'$. On a donc $\Delta F = \Delta F_1 + m - n$. Si l'on se place de plus dans le cas où les pseudo–tenseurs $P^K_{jF_1,j'F_1'}$ les plus importants sont ceux dont l'ordre K est intermédiaire, alors, d'après la Figure 6.3, on voit que les termes prédominants dans l'expression 6.45 vont vérifier $|m - n| = 1$, soit $\Delta F = \Delta F_1 \pm 1$.

On a vu précédemment que dans la zone de résonance, les tenseurs $P^K_{jj'}$ sont tous dans un même ordre de grandeur. Dans ce cas, on obtiendra généralement que les transitions les plus importantes vont correspondre aux transitions pour lesquelles les deux termes spectroscopiques ont des comportements similaires, soit :

$$\begin{array}{llllll} - & \text{si} & \Delta F_1 = \Delta j & \Rightarrow & \Delta F = \Delta F_1 & \\ - & \text{si} & \Delta F_1 = \Delta j - 1 \quad \text{ou} \quad \Delta j + 1 & \Rightarrow & \Delta F = \Delta F_1 \pm 1 & \textit{i)} \\ - & \text{si} & \Delta F_1 = \Delta j - 2 \quad \text{ou} \quad \Delta j + 2 & \Rightarrow & \Delta F = \Delta F_1 \pm 2 & \end{array}$$

Bien entendu, ces règles sont restreintes au domaine autorisé pour le nombre quantique F'. Le *sketch* présenté sur la Figure 6.6 permet de visualiser les différents cas où ces règles ne sont pas applicables. De plus, dans les deux derniers cas, il y a une indétermination sur la transition prédominante. D'une part, pour les transitions telles que $\Delta F_1 = \Delta j \pm 1$, il existe une indétermination entre les transitions $\Delta F = \Delta F_1 + 1$ et $\Delta F = \Delta F_1 - 1$, le comportement du deuxième terme spectroscopique étant identique pour celles–ci. En considérant à nouveau l'expression 6.45 des sections efficaces, on constate que cette indétermination est en partie levée par la présence du poids statistique $[F']$ qui renforce la magnitude de la section telle que $\Delta F = \Delta F_1 + 1$. D'autre part, pour les transitions telles que $\Delta F_1 = \Delta j \pm 2$, il n'existe pas toujours de transition vérifiant $\Delta F = \Delta F_1 \pm 2$. Ce cas de figure se produit lorsque $F = F_1$ (soit $m = 0$) et donc, les transitions les plus importantes sont à priori celles allant vers $F' = F_1'$ (cf. Figure 6.3).

Lorsque l'énergie augmente, la magnitude des tenseurs $P^K_{jj'}$ décroît rapidement avec l'ordre K. Dans ce cas, malgré la présence du premier terme spectroscopique, les pseudo–tenseurs $P^K_{jF_1\,;\,j'F_1'}$ les plus importants sont ceux dont l'ordre K est bas et ceci, quelque soit la valeur de ΔF_1. Dans ce cas, les transitions les plus importantes vont être telles que :

$$\forall\, \Delta F_1 \quad \Rightarrow \quad \Delta F = \Delta F_1 \qquad \textit{ii)}$$

De plus, il est important de voir que la forte magnitude des transitions telles que $\Delta F = \Delta F_1 = \Delta j$ est due au fait que les termes spectroscopiques renforcent la magnitude des tenseurs $P^K_{jj'}$ d'ordres bas. Or, on constate que lorsque l'énergie augmente (cf. Figure 6.5), ces tenseurs sont ceux dont la

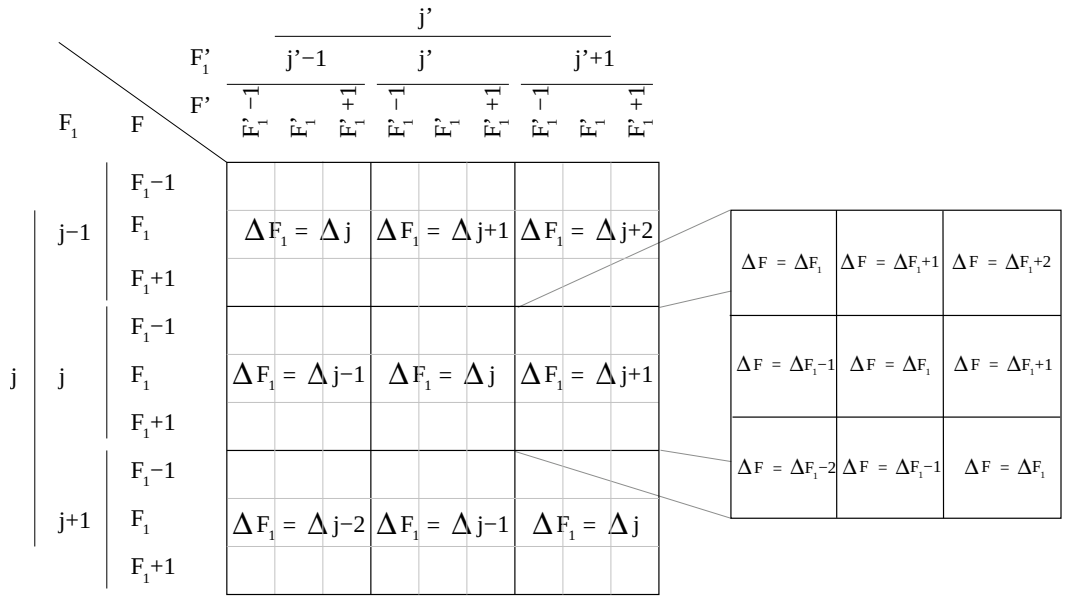


Figure 6.6 – *Vue schématique des transitions hyperfines associées à la transition rotationnelle $j \rightarrow j'$, caractérisées par les variations des nombres quantiques.*

magnitude est la plus élevée.

La Table 6.5 et la Table 6.6 donnent les sections efficaces des transitions hyperfines associées à la transition rotationnelle $j = 4 \rightarrow 3$, aux énergies respectives de 50 et 980 cm^{-1}. On constate que les règles *i)* permettent globalement d'expliquer le comportement à 50 cm^{-1}. A 980 cm^{-1}, les transitions prépondérantes correspondent à un régime intermédiaire entre les comportements attendus à basse et haute énergies, représentés respectivement par les règles *i)* et *ii)*. En effet, on remarque que pour les transitions où $\Delta F_1 = \Delta j \pm 2$, les transitions les plus importantes sont données par les règles *i)* alors que pour les transitions telles que $\Delta F_1 \neq \Delta j \pm 2$, les transitions prépondérantes sont majoritairement données par les règles *ii)*.

En pratique, ces règles permettent d'expliquer globalement le comportement observé pour les sections efficaces. Lorsque des écarts à ces règles sont observées, elles vont généralement dans le sens où l'on privilégie les transitions de plus grand poids statistique. Aussi, il est important de se rappeler que ces règles sont établies à partir d'un comportement semi–classique des coefficients de Wigner–6j et dans la limite des grands nombres quantiques. Ces règles permettent donc de comprendre les rapports que l'on observe pour les sections efficaces mais, une détermination précise des magnitudes absolues et relatives des transitions entre niveaux hyperfins nécessite d'avoir recours à un calcul de dynamique.

6.3.2 Constantes de vitesse de Collision

Afin d'obtenir les constantes de vitesse de collision, on effectue la convolution des sections efficaces avec une distribution d'énergie cinétique. En pratique, on utilise la statistique de Boltzmann et les constantes de vitesse de collision, pour les transitions entre niveaux hyperfins, sont alors données

		3			4			5		
		2	3	4	3	4	5	4	5	6
	1	**7.57**	2.39	1.08	1.44	**2.71**	2.33	0.44	1.55	**4.37**
2	2	4.94	**8.05**	2.89	4.16	2.73	**4.22**	2.22	*4.45*	**4.67**
	3	2.79	4.86	**11.33**	5.53	**5.69**	4.57	**9.13**	5.78	2.75
	2	2.47	**4.36**	4.09	**9.40**	1.52	4.76	3.86	**5.47**	2.34
3	3	**6.10**	3.95	*5.94*	2.82	**13.50**	3.94	**7.43**	2.76	*6.01*
	4	7.37	**7.64**	5.91	8.29	5.49	**11.81**	4.65	**7.72**	7.60
	3	0.87	3.28	**9.77**	5.28	**7.57**	3.66	**16.24**	4.89	0.86
4	4	4.42	**8.29**	7.55	**9.73**	3.51	*7.92*	6.87	**13.66**	4.56
	5	**15.87**	9.59	3.84	5.75	**9.68**	9.18	1.56	6.12	**19.25**

Table 6.5 – *Sections efficaces en désexcitation (en Å^2) à 50 cm^{-1} pour les transitions hyperfines associées à la transition $j = 4 \rightarrow 3$. Les transitions dont la magnitude est la plus importante sont indiquées en gras. Les transitions prédites par les règles de prépondérance à basse énergie sont indiquées en italique.*

		3			4			5		
		2	3	4	3	4	5	4	5	6
	1	**5.17**	0.33	0.07	**0.20**	0.18	0.05	*0.03*	0.03	**0.14**
2	2	1.44	**5.39**	0.33	**0.30**	*0.18*	0.20	0.05	**0.17**	0.14
	3	0.24	1.13	**6.44**	0.16	0.30	**0.40**	**0.29**	0.17	*0.10*
	2	**0.72**	0.37	0.12	**5.90**	0.17	0.17	**0.32**	0.20	0.07
3	3	0.52	**0.61**	0.36	0.74	**6.08**	0.24	**0.30**	*0.26*	0.21
	4	0.21	0.47	**0.97**	0.31	0.70	**6.54**	0.14	0.29	**0.48**
	3	*0.07*	0.10	**0.31**	**0.79**	0.34	0.11	**7.05**	0.32	0.03
4	4	0.13	**0.31**	0.23	0.44	**0.65**	0.33	0.76	**6.91**	0.29
	5	**0.50**	0.30	*0.16*	0.18	0.41	**0.96**	0.07	0.64	**7.55**

Table 6.6 – *Sections efficaces en désexcitation (en Å^2) à 980 cm^{-1} pour les transitions hyperfines associées à la transition $j = 4 \rightarrow 3$. Les transitions dont la magnitude est la plus importante sont indiquées en gras. Les transitions prédites par les règles de prépondérance à haute énergie sont indiquées en italique.*

par :

$$R_{jF_1F\rightarrow j'F_1'F'}(T) = \sqrt{\frac{8}{\mu\pi}}(k_BT)^{-\frac{3}{2}} \int_{E_{j'F_1'F'}}^{\infty} \sigma_{jF_1F;j'F_1'F'}(E)\,(E - E_{jF_1F}) \exp\left(-\frac{E - E_{jF_1F}}{k_BT}\right) dE \qquad (6.47)$$

Cette expression suppose que l'ouverture en énergie de la transition en excitation $jF_1F \rightarrow j'F_1'F'$ est $E_{j'F_1'F'}$. Or, dans le cadre de l'approximation décrite à la section précédente, l'ouverture des transitions s'effectue aux énergies de la structure rotationnelle de la molécule, soit $E_{j'}$. Dans le calcul des taux, on assimile donc les énergies des niveaux hyperfins aux énergies des niveaux rotationnels associés, par consistance avec le calcul des sections efficaces. Encore une fois, notons que l'effet introduit par cette approximation est faible du fait que :

$\forall j\ |E_{j'F_1'F'} - E_{j'}| < 2{,}5.10^{-4}$ cm^{-1}. Les constantes de vitesse de collision sont donc calculées suivant :

$$R_{jF_1F\to j'F_1'F'}(T) = \sqrt{\frac{8}{\mu\pi}}(k_BT)^{-\frac{3}{2}} \int_{E_{j'}}^{\infty} \sigma_{jF_1F;j'F_1'F'}(E)\,(E-E_j)\exp\left(-\frac{E-E_j}{k_BT}\right)\mathrm{d}E \tag{6.48}$$

A chaque transition rotationnelle correspondent ~ 81 sections efficaces hyperfines. Or, l'information nécessaire à la description des sections efficaces hyperfines est disponible via les $2\min(j,j')+1$ tenseurs $P^K_{jj'}$. Donc, on effectue la moyenne thermique sur les tenseurs ce qui permet, à partir de 6.28, d'exprimer les constantes de collision suivant (cf. Annexe G.2) :

$$R_{jF_1F\to j'F_1'F'}(T) = \frac{1}{[F]}\sum_K < \frac{\pi}{k_j^2}P^K_{jF_1F,j'F_1'F'} >_T \tag{6.49}$$

avec :

$$< \frac{\pi}{k_j^2}P^K_{jF_1F,j'F_1'F'} >_T = [F_1F_1'FF']\left\{\begin{array}{ccc} j & j' & K \\ F_1' & F_1 & I_1 \end{array}\right\}^2 \left\{\begin{array}{ccc} F_1 & F_1' & K \\ F' & F & I_2 \end{array}\right\}^2 < \frac{\pi}{k^2}P^K_{jj'} >_T \tag{6.50}$$

et :

$$< \frac{\pi}{k_j^2}P^K_{jj'} >_T = \sqrt{\frac{8}{\mu\pi}}(k_BT)^{-\frac{3}{2}}\frac{\hbar^2}{2\mu}\int_{E_{j'}}^{\infty} P^K_{jj'}(E)\exp\left(-\frac{E-E_j}{k_BT}\right)dE \tag{6.51}$$

Notons de plus que les quantités $< \pi/k^2\, P^K_{jj'} >_T$ permettent d'obtenir, d'une part, les constantes de vitesse pour les transitions entre niveaux rotationnels, et d'autre part, celles entre sous niveaux magnétiques [3] :

$$R_{jF_1F\to j'Fx_1'F'}(T) = \sum_K \left(\begin{array}{ccc} F' & F & K \\ -M_{F'} & M_F & M_{F'}-M_F \end{array}\right)^2 < \frac{\pi}{k^2}P^K_{jF_1F,j'F_1'F'} >_T \tag{6.52}$$

Pour l'utilisation dans le cadre d'applications astrophysiques, la moyenne thermique des tenseurs d'opacité est ajustée à partir de la formule [6] :

$$\log_{10} < \frac{\pi}{k^2}P^K_{jj'} >_T = \sum_{n=0}^{N} a^{(K,n)}_{j'\to j}\ x^n \tag{6.53}$$

ce qui permet d'avoir accès aux constantes de vitesse de collision avec une bonne précision sur la gamme de température étudiée (cf. Annexe G.2), et évite les problèmes liés à l'interpolation des constantes de vitesse (p. ex. non respect des relations de bilan détaillé).

6.3.3 Approximation IOS

Comme proposé par Neufeld [24] l'approximation IOS présentée à la section 6.1 peut être utilisée en remplaçant les sections rotationnelles du calcul IOS par les sections rotationnelles CC (cf. Annexe G.2). Comme il a été vu à la section 1.4, cette approximation peut utiliser ou bien les sections depuis le niveau fondamental ou bien les sections allant vers le niveau fondamental. En effet dans le cadre de l'approximation IOS, la structure interne des molécules est négligée et, il n'existe donc pas de seuil en énergie pour l'ouverture des transitions. En revanche, si l'on remplace les sections IOS par les sections CC, les seuils en énergie cinétique des tenseurs sont alors ceux des

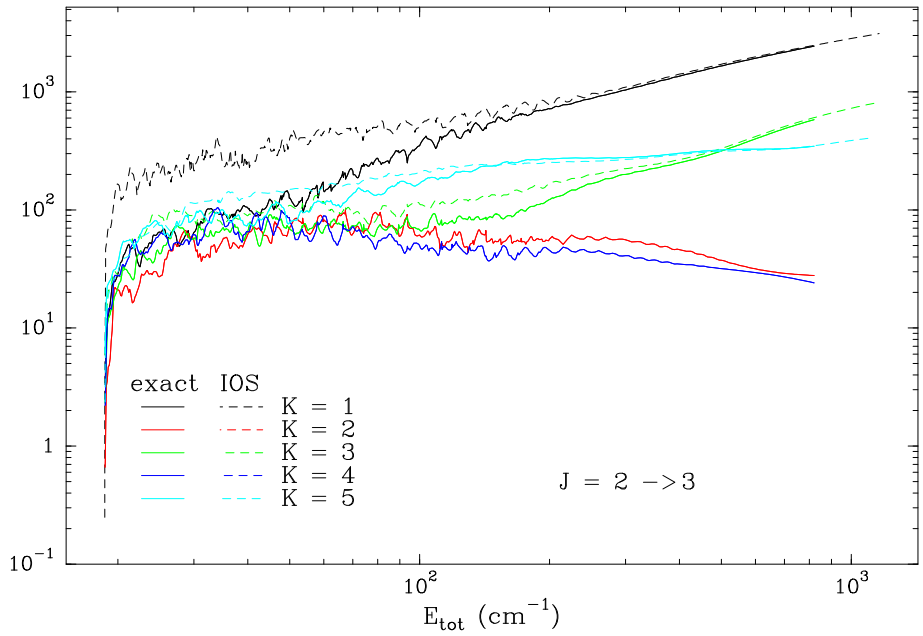


Figure 6.7 – *Comparaison entre les tenseurs d'opacité obtenus avec la méthode de recouplage (traits pleins) et les tenseurs IOS (traits discontinus) pour la transition $J = 2-3$, obtenus à partir des sections en désexcitation. Notons que pour les données IOS, l'énergie du seuil est réintroduite de manière arbitraire, l'axe des ordonnées étant en énergie totale.*

transitions $j = 0 \rightarrow K$ ou $j = K \rightarrow 0$. L'utilisation des sections efficaces en excitation impliquerait donc que, pour une même transition, on ait pour des tenseurs d'ordre K différent des seuils différents. L'utilisation des sections en désexcitation permet de s'affranchir de ce problème, compte tenu qu'il n'existe alors plus de seuil en énergie cinétique.

La Figure 6.7 compare les tenseurs d'opacité obtenus à partir des sections efficaces rotationnelles en désexcitation aux tenseurs obtenus par la méthode de recouplage pour la transition $j = 2-3$. On constate que l'écart entre les deux jeux de données est faible pour les tenseurs dont l'ordre K est de même parité que $j + j'$ et pour les énergies $E_c \gtrsim 300$ cm^{-1}. Néanmoins, les tenseurs pour lesquels les parités de K et $j + j'$ sont différentes, sont systématiquement nuls dans l'approximation IOS. Ceci provient des règles de sélection introduites par le coefficient de Wigner–3j apparaissant dans la définition 6.38 des tenseurs IOS. On constate cependant que la magnitude de ces termes décroît avec l'énergie : dans le cas de la transition $j = 2-3$ et à $E_c \sim 1000$ cm^{-1}, l'écart entre les tenseurs d'ordre K pair et d'ordre K impair est au minimum d'un facteur 10. Finalement à partir de ces caractéristiques, on s'attend à ce que les taux obtenus à partir des sections rotationnelles soient en bon accord avec les taux issus d'un calcul de recouplage pour les températures $T \gtrsim 500K$.

Notons que, dans un calcul de recouplage, les taux hyperfins vérifient la règle de sommation :

$$\sum_{F_1' F'} \sigma_{jF_1F\,;\,j'F_1'F'} = \sigma_{j;j'} \tag{6.54}$$

Cette propriété provient des coefficients de Wigner–6j apparaissant dans la définition des sections efficaces (cf. éq. 6.28). Cette propriété est toujours vérifiée pour les taux IOS, mais, en général, on a :

$$\frac{\sigma^{IOS}_{j\,;\,j'}}{\sigma^{CC}_{j;j'}} \neq 1 \tag{6.55}$$

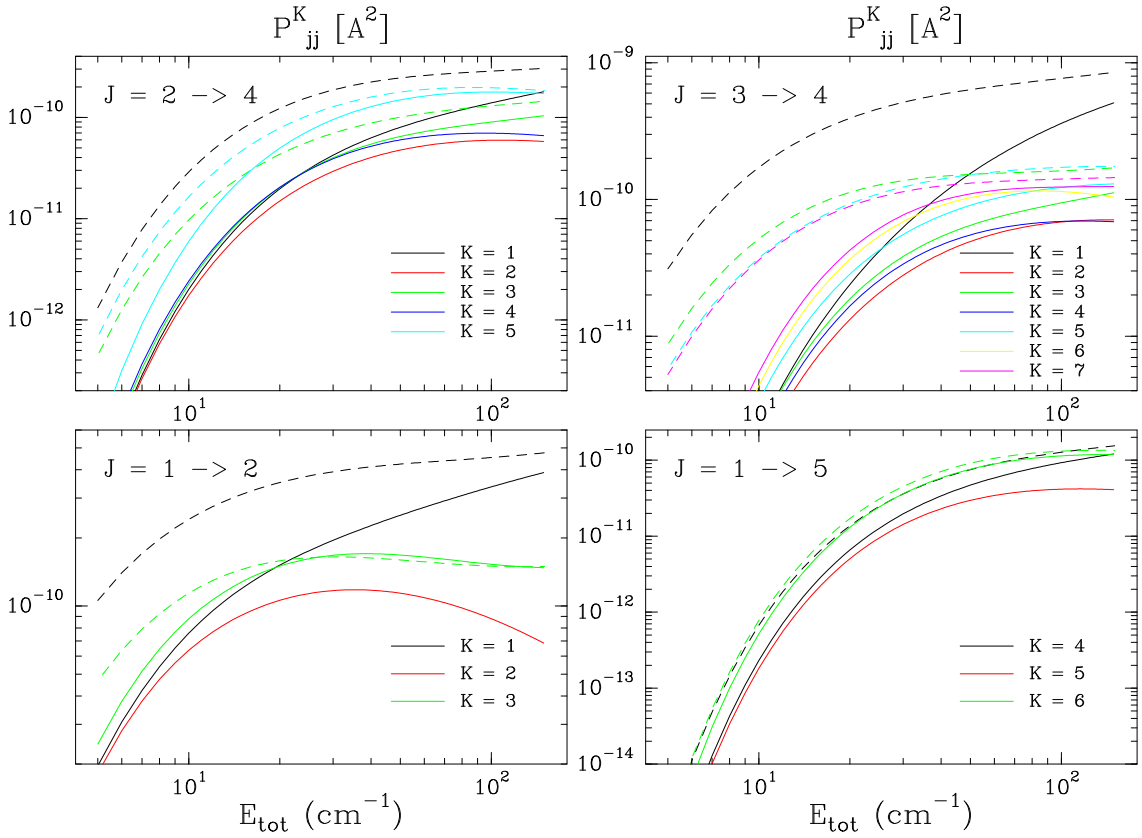


Figure 6.8 – *Tenseurs d'opacités obtenus par la méthode recouplage (traits pleins) et à partir des sections rotationnelles (traits discontinus) pour les transitions $j = 1 - 2$, $j = 1 - 5$, $j = 2 - 4$ et $j = 3 - 4$.*

Les seules transitions pour lesquelles le rapport précédent vaut 1 sont les transitions concernant le niveau fondamental : les sections efficaces hyperfines dans l'approximation IOS sont alors identiques à celles obtenues par la méthode de recouplage (cf. éq. (14) de l'Annexe G.1). Comme proposé par Neufeld [24], on corrige donc les taux hyperfins IOS suivant :

$$\sigma^{scaled}_{jF_1F\,;\,j'F'_1F'} = \sigma^{IOS}_{jF_1F\,;\,j'F'_1F'} \times \frac{\sigma^{CC}_{j\,;\,j'}}{\sigma^{IOS}_{j\,;\,j'}} \tag{6.56}$$

ce qui permet d'obtenir un flux total de molécules "correct" dans le calcul IOS.

La Figure 6.8 présente les tenseurs moyennés des deux jeux de données (la règle de trois précédente étant appliquée aux tenseurs IOS) pour la gamme de températures $T < 150K$. Dans un premier temps, on constate la diminution de l'écart entre les deux calculs avec l'augmentation de la température. On constate que, à $T = 150K$, l'écart entre les tenseurs "exacts" et les tenseurs IOS dont l'ordre K est de même parité que $j + j'$, est systématiquement inférieur à un facteur 2.

La Table 6.7 donne les constantes de vitesse de collision entre les niveaux hyperfins associées à la transition $j = 4 - 3$ à $T = 50$ K et $T = 140$ K. On constate que pour les deux températures, les taux tels que $\Delta F = \Delta F_1 = \Delta j$ sont surestimés dans cette approximation. L'erreur varie de 50-100% à $T = 50$ K à 15-30% à $T = 140$ K. On remarque aussi que l'ensemble des autres taux est alors sous estimé par rapport aux taux CC. En se référant à nouveau à la Figure 6.8, ceci se comprend en constatant, tout d'abord, que les tenseurs IOS tels que K et $j + j'$ sont de même parité sont surestimés par rapport aux tenseurs CC. Ceci permet d'expliquer la trop grande magnitude des

transitions telles que $\Delta F = \Delta F_1 = \Delta j$ dans l'approximation IOS, le tenseur d'ordre $K = |j' - j|$ étant prépondérant dans l'estimation de ces transitions. La sous estimation des constantes de vitesse "hors diagonale" est due à l'absence des tenseurs pour lesquels K et $j+j'$ sont de parités différentes.

		2			3			4		
		1	2	3	2	3	4	3	4	5
3	2	**81.23**	22.61	5.79	11.30	**12.66**	7.67	1.81	4.60	**22.66**
		(100.22)	(20.07)	(-24.51)	(20.09)	**(-24.51)**	(-64.59)	(-24.58)	(-64.62)	**(-43.69)**
3	3	5.11	**85.80**	18.72	9.04	10.08	**12.51**	3.47	**13.16**	12.44
		(-33.12)	**(102.26)**	(10.05)	(-24.54)	(-29.31)	**(-42.08)**	(-63.97)	**(-35.43)**	(-51.46)
3	4	2.06	5.97	**101.59**	4.26	9.73	**17.64**	**13.88**	9.82	5.37
		(-26.95)	(-31.46)	**(82.91)**	(-64.59)	(-42.08)	**(-7.21)**	**(-44.12)**	(-51.39)	(-49.34)
4	3	3.06	**8.06**	5.68	**92.70**	11.64	13.16	14.70	**13.87**	7.46
		(-33.19)	**(-27.58)**	(-65.07)	**(91.81)**	(8.89)	(-35.43)	(-12.08)	**(-48.74)**	(-51.50)
4	4	5.19	2.94	**8.67**	2.69	**100.57**	14.25	10.79	11.71	**13.54**
		(-26.90)	(-67.26)	**(-45.47)**	(-45.33)	**(73.16)**	(-13.11)	(-48.74)	(2.63)	**(-49.29)**
4	5	2.05	6.21	**8.54**	7.48	6.45	**103.58**	4.75	11.08	**20.21**
		(-70.59)	(-47.06)	**(-35.64)**	(-35.63)	(-39.38)	**(81.31)**	(-51.43)	(-49.29)	**(-26.56)**
5	4	0.84	2.10	**13.10**	6.95	**10.11**	6.03	**113.37**	15.64	2.19
		(-26.96)	(-68.09)	**(-43.29)**	(-37.78)	**(-50.75)**	(-51.45)	**(60.74)**	(-24.66)	(-49.31)
5	5	1.37	7.22	**7.46**	7.26	5.45	**10.39**	7.95	**109.78**	13.47
		(-70.54)	(-33.09)	**(-51.50)**	(-51.76)	(-31.10)	**(-50.90)**	(-42.72)	**(73.26)**	(-26.59)
5	6	**6.41**	6.01	3.62	3.01	7.93	**12.16**	1.13	7.30	**122.77**
		(-41.30)	(-51.49)	(-51.80)	(-51.45)	(-51.73)	**(-43.44)**	(-51.91)	(-43.41)	**(52.79)**

(a) T = 50 K

		2			3			4		
		1	2	3	2	3	4	3	4	5
3	2	**84.41**	22.28	5.27	11.14	**11.53**	7.00	1.65	4.20	**19.79**
		(31.60)	(3.53)	(-16.88)	(3.53)	**(-16.87)**	(-51.96)	(-16.67)	(-51.95)	**(-22.27)**
3	3	4.48	**89.25**	18.23	8.24	10.03	**11.40**	3.16	**11.47**	10.99
		(-31.18)	**(32.71)**	(-0.05)	(-16.85)	(-22.19)	**(-30.49)**	(-51.38)	**(-12.38)**	(-33.76)
3	4	1.86	5.29	**104.80**	3.89	8.87	**16.91**	**12.13**	8.68	4.82
		(-16.96)	(-27.43)	**(27.08)**	(-51.92)	(-30.49)	**(-7.85)**	**(-22.89)**	(-33.74)	(-34.33)
4	3	2.69	**7.27**	5.18	**96.00**	11.50	11.47	**14.04**	12.50	6.60
		(-31.20)	**(-18.50)**	(-52.52)	**(29.41)**	(-1.46)	(-12.38)	**(-10.46)**	(-34.49)	(-33.73)
4	4	4.70	2.60	**7.84**	2.37	**103.15**	13.46	9.73	11.26	**12.16**
		(-16.67)	(-58.99)	**(-33.28)**	(-39.85)	**(27.74)**	(-5.48)	(-34.43)	(-0.88)	**(-34.31)**
4	5	1.88	5.63	**7.63**	6.51	5.63	**106.84**	4.20	9.95	**19.00**
		(-58.68)	(-34.15)	**(-28.22)**	(-11.91)	(-24.43)	**(27.05)**	(-33.75)	(-34.28)	**(-18.21)**
5	4	0.76	1.92	**11.43**	6.22	**9.08**	5.32	**115.82**	14.74	1.96
		(-16.48)	(-55.86)	**(-21.71)**	(-29.48)	**(-36.06)**	(-33.75)	**(21.04)**	(-17.14)	(-34.45)
5	5	1.25	6.29	**6.58**	6.51	4.82	**9.29**	7.11	**112.74**	12.66
		(-58.75)	(-9.50)	**(-33.33)**	(-36.73)	(-23.97)	**(-35.58)**	(-31.77)	**(24.49)**	(-18.27)
5	6	**5.58**	5.29	3.24	2.65	7.09	**10.89**	1.01	6.53	**124.98**
		(-18.90)	(-33.12)	(-36.09)	(-32.91)	(-36.01)	**(-32.02)**	(-36.08)	(-32.05)	**(18.72)**

(b) T = 140 K

Table 6.7 – *Constantes de vitesse en désexcitation entre les niveaux hyperfins associées à la transition $j = 4-3$, obtenues dans l'approximation IOS à (b) $T = 140$ K et (a) $T = 50$ K. Entre parenthèses sont indiquées les erreurs relatives par rapport aux constantes de vitesse CC.*

Chapitre 7

Modélisation astrophysique

N_2H^+ est l'un des premiers ions moléculaires détecté dans le milieu interstellaire. Cette molécule est principalement présente dans les régions froides, en raison de sa chimie de formation, et est donc surtout observée dans les régions de formation d'étoiles. De plus, les observations indiquent qu'elle permet de diagnostiquer les régions les plus denses des nuages froids où la plupart des molécules servant habituellement de traceurs sont dépletées à la surface des grains de poussière : il semble en effet que la déplétion de N_2H^+ se produise plus tardivement que celle de molécules telles que CO, CS ... . Une raison souvent invoquée afin d'expliquer cette disparition plus tardive de la phase gazeuse est que les molécules azotées posséderaient des énergies de liaison avec les constituants des grains de poussière plus faible. Cette hypothèse permet alors de reproduire, via la modélisation de la chimie des nuages froids, le fait que les profils d'abondances observés pour N_2H^+ et CO soient spatialement anti–corrélés. Néanmoins, des mesures en laboratoire ont montré récemment que les énergies de liaison de N_2 et CO sont comparables ce qui remet en cause l'hypothèse précédente.

Nous avons vu précédemment que N_2H^+ possède une structure hyperfine. La présence de cette structure permet un diagnostic plus précis de la structure des objets observés que la simple observation de transitions entre niveaux rotationnels. En effet, la transition rotationnelle $j = 1 - 0$ est associée à 7 transitions hyperfines dont les intensités relatives imposent de fortes contraintes sur les opacités et températures d'excitation. Ces paramètres qui définissent les intensités des transitions contraignent directement l'abondance, la densité et la température du milieu d'où émerge le rayonnement.

Jusqu'à présent, l'absence de constantes de vitesse de collision concernant la structure hyperfine de N_2H^+ a limité l'étude de l'émission de N_2H^+. Au chapitre précédent, le calcul de ces constantes a été présenté et dans ce chapitre, il est discuté de leur utilisation dans la modélisation de l'émission en provenance des nuages froids. En particulier, il a été rapporté par le passé la présence d'anomalies d'intensité dans les rapports entre les composantes hyperfines de la transition $j = 1 - 0$ de N_2H^+. L'explication de ces anomalies d'intensité repose ou bien sur la présence de processus collisionnels sélectifs ou bien sur l'existence de phénomènes liés au transfert de rayonnement. En disposant de taux de collision pour la structure hyperfine (bien que calculés avec He), il est donc possible d'éclaircir en partie l'origine de ces anomalies d'intensité.

L'étude se base sur les méthodes numériques présentées au chapitre 4. Dans la suite, nous utiliserons la notation T_{ex}^i et τ_i pour nous référer, respectivement, à la température d'excitation et à l'opacité de la transition hyperfine $i \equiv jF_1F \rightarrow j'F_1'F'$.

7.1 Traitement de la structure hyperfine

7.1.1 Recouvrement en fréquence

Une modélisation correcte du peuplement des niveaux hyperfins de N_2H^+ doit prendre en compte le recouvrement en fréquence entre les transitions hyperfines de fréquences proches. En effet, un photon émis par la transition $jF_1F \rightarrow j'F_1'F'$ peut interagir avec les molécules dont les états d'énergie correspondent à une transition $j''F_1''F'' \rightarrow j'''F_1'''F'''$ différente. Par l'intermédiaire de cet "échange" de photons, il s'opère un transfert de population dont l'efficacité va dépendre d'une part, de l'épaisseur optique des transitions radiatives et d'autre part, de leur proximité en fréquence.

L'étude faite sur HCN par Gónzalez et Cernicharo [15] a montré que par l'intermédiaire de ces processus, on obtient des variations dans la détermination des populations de l'ordre de $10 - 30\%$ pour les transitions radiatives dont les opacités sont de l'ordre de $\tau = 1 - 20$.

Le modèle LVG et le code non–local utilisés afin de modéliser la structure hyperfine prennent en compte l'ensemble des transitions radiatives et collisionnelles possibles entre les niveaux de structure hyperfine. Néanmoins, ils ne tiennent pas compte du recouvrement en fréquence entre les différentes transitions. Par comparaison avec les résultats obtenus pour HCN, on s'attend donc à ce que l'inclusion de ce phénomène puisse entraîner des variations de qq 10% sur les estimations des opacités et températures d'excitation. L'estimation exacte de l'erreur induite est cependant difficile, d'une part en raison de la complexité de la structure hyperfine de N_2H^+ par rapport de celle de HCN, et d'autre part, car les opacités des transitions individuelles de N_2H^+ et pour les conditions typiques des nuages froids sont faibles par comparaison à celles rencontrées dans le cas de HCN. Donc, les résultats présentés par la suite permettent de dégager certaines conclusions, notamment sur les effets introduits par la prise en compte des taux hyperfins ou sur les méthodes approchées d'analyse de l'émission de molécules possédant une structure hyperfine, mais une analyse plus quantitative nécessiterait d'inclure le recouvrement en fréquence dans les modèles.

7.1.2 Cas optiquement mince et de l'ETL

Pour une molécule à N niveaux d'énergie, les équations d'équilibre statistique constituent un système de $N-1$ équations du type de l'équation 3.1. Dans le cas d'un système stationnaire, ces $N-1$ équations peuvent être écrites sous la forme d'une unique équation. Soit, en chaque point du nuage (pour plus de clarté, on omet de préciser la dépendance par rapport à la position $\vec{r}$ dans les expressions qui suivent) :

$$\sum_i \sum_{k \neq i} \left[n_j \left(C_{ki} + R_{ki} \right) - n_i \left(C_{ik} + R_{ik} \right) \right] = 0 \tag{7.1}$$

où i et k réfèrent à l'ensemble des nombres quantiques permettant d'indexer les niveaux d'energie c.-à-d. le nombre quantique j dans le cas rotationnel et les nombres quantiques j, F_1 et F pour la structure hyperfine de N_2H^+. A partir de cette relation, on voit qu'entre le traitement où l'on inclut la structure hyperfine et celui où seule la structure rotationnelle est prise en compte, nous avons la relation :

$$\begin{aligned} &\sum_{j'} \sum_{j \neq j'} \left[n_j \left(C_{jj'} + R_{jj'} \right) - n'_j \left(C_{j'j} + R_{j'j} \right) \right] = \\ &\sum_{j' F_1' F'} \sum_{j F_1 F \neq j' F_1' F'} \left[n_{j F_1 F} \left(C_{j F_1 F; j' F_1' F'} + R_{j F_1 F; j' F_1' F'} \right) - n_{j' F_1' F'} \left(C_{j' F_1 F'; j F_1 F} + R_{j' F_1' F'; j F_1 F} \right) \right] \end{aligned} \tag{7.2}$$

soit, pour chaque transition $j \rightarrow j'$:

$$\begin{aligned} &n_j \left(C_{jj'} + R_{jj'} \right) - n'_j \left(C_{j'j} + R_{j'j} \right) = \\ &\sum_{F_1' F'} \sum_{F_1 F \neq F_1' F'} \left[n_{j F_1 F} \left(C_{j F_1 F; j' F_1' F'} + R_{j F_1 F; j' F_1' F'} \right) - n_{j' F_1' F'} \left(C_{j' F_1 F'; j F_1 F} + R_{j' F_1' F'; j F_1 F} \right) \right] \end{aligned} \tag{7.3}$$

Si l'on considère l'expression des termes radiatifs R_{ik} donnés par l'équation 3.2, on voit que ceux–ci dépendent du champ de rayonnement local $\bar{J}$. Ce champ de rayonnement est à priori déterminé à partir des populations des niveaux d'énergie de la molécule dans l'ensemble de la source. Néanmoins, si l'on suppose que l'intensité spécifique est indépendante de ces populations, ce qui est vérifié dans le cas où les transitions sont optiquement minces, c.-à-d. $\tau_i \ll 1$, il est possible de relier, par l'intermédiaire de l'expression 7.3, les populations $n_{j F_1 F}$ des niveaux hyperfins aux populations n_j

des niveaux rotationnels. Le profil spectral étant défini suivant 3.6, on obtient alors, en assimilant les fréquences des transitions hyperfines à la fréquence $\nu_{jj'}$ de la transition rotationnelle, que les profils spectraux sont identiques pour toutes les transitions hyperfines. Ceci entraîne que le champ de rayonnement $\bar{J}$ devient indépendant des nombres quantiques hyperfins. Les termes radiatifs R_{ik} définis dans les cas rotationnels et hyperfins peuvent alors être mis sous la forme :

$$\forall\,(j,j') \qquad R_{jj'} = \left(\Delta_{jj'} + \frac{c^2}{2h\nu_{jj'}^3}\bar{J}\right)\left(\frac{[j]}{[j']}\right)^{1-\Delta_{jj'}} A_{j+1\,,\,j}\,\delta_{|j-j'|,1} \tag{7.4}$$

$$R_{jF_1F;j'F_1'F'} = \frac{[j]}{[F]} s_{jF_1F\to j'F_1'F'}\,R_{jj'} \tag{7.5}$$

où $\Delta_{jj'}$ vaut 1 si $j > j'$ et 0 dans le cas contraire. Dans la suite, nous allons voir que si ces conditions concernant les termes radiatifs R_{ik} sont remplies, alors les populations des niveaux hyperfins définies suivant :

$$n_{jF_1F} = \frac{[F]}{[jI_1I_2]} n_j \tag{7.6}$$

sont solutions de l'équation 7.3,

Dans un premier temps, considérons séparément les sommations impliquant les populations n_{jF_1F} et $n_{j'F_1'F'}$ apparaissant dans le second membre de l'expression 7.3. En remplaçant les populations n_{jF_1F} par les populations définies suivant 7.6, on obtient pour la première sommation du second membre l'expression :

$$\begin{aligned}&\sum_{F_1'F'}\sum_{F_1F\neq F_1'F'}\left[n_{jF_1F}\left(C_{jF_1F;j'F_1'F'} + R_{jF_1F;j'F_1'F'}\right)\right]\\ &= \frac{n_j}{[I_1I_2]}\sum_{F_1'F'}\sum_{F_1F\neq F_1'F'}\left(\frac{[F]}{[j]}C_{jF_1F;j'F_1'F'} + s_{jF_1F\to j'F_1'F'}\,R_{jj'}\right)\end{aligned}$$

qui peut ensuite être simplifiée à partir de la règle de sommation sur les forces de raie donnée par 5.23. En utilisant de plus la relation 6.32 que l'on applique aux taux de collision, et en faisant usage de l'expression 5.22, on obtient finalement :

$$\begin{aligned}&\sum_{F_1'F'}\sum_{F_1F\neq F_1'F'}\left[n_{jF_1F}\left(C_{jF_1F;j'F_1'F'} + R_{jF_1F;j'F_1'F'}\right)\right]\\ &= \frac{n_j}{[I_1I_2]}\left[\sum_{F_1'F'}\frac{[F']}{[j']}C_{jj'} + [I_1I_2]\,R_{jj'}\right] = n_j\left(C_{jj'} + R_{jj'}\right)\end{aligned} \tag{7.7}$$

Dans un second temps, on utilise la même procédure pour simplifier la deuxième somme du second membre de l'expression 7.3. A partir de la relation 6.31, on obtient alors :

$$\sum_{F_1'F'}\sum_{F_1F\neq F_1'F'}\left[n_{j'F_1'F'}(\vec{r})\left(C_{j'F_1'F';jF_1F} + R_{j'F_1'F';jF_1F}(\vec{r})\right)\right] = n_j'\left(C_{j'j} + R_{j'j}\right) \tag{7.8}$$

Finalement, les égalités 7.7 et 7.8 montrent bien que les populations définies suivant 7.6 permettent de vérifier l'égalité 7.3 et sont donc une solution pour le système de $N-1$ équations linéairement indépendantes représenté par l'équation 7.1. Notons de plus qu'une démonstration similaire peut être faite dans le cas où le peuplement des niveaux d'énergie de la molécule est entièrement dominé par les collisions (c.-à-d. $\forall\,(F_1,F,F_1',F') \quad C_{jF_1F;j'F_1F'} \gg R_{jF_1F;j'F_1F'}$) ce qui amène à la même

expression pour les populations des niveaux d'énergie. Ces populations correspondent donc au cas de l'ETL.

A partir de la définition des températures d'excitation (cf. eq. 3.20), on voit alors que lorsque les populations des niveaux hyperfins vérifient l'égalité 7.6, on a :

$$\frac{n_{j'F_1'F'}}{n_{jF_1F}} = \frac{[F']}{[F]}\frac{[j]}{[j']}\frac{n_j'}{n_j} = \frac{[F']}{[F]}\exp\left(-\frac{h\nu_{jj'}}{k_B T_{ex}^{jj'}}\right) \tag{7.9}$$

où $T_{ex}^{jj'}$ est la température d'excitation de la transition rotationnelle. Or, par définition, les températures d'excitation hyperfines T_{ex}^{i} sont :

$$\frac{n_{j'F_1'F'}}{n_{jF_1F}} = \frac{[F']}{[F]}\exp\left(-\frac{h\nu_i}{k_B T_{ex}^{i}}\right) \tag{7.10}$$

On constate donc qu'en assimilant les fréquences hyperfines ν_i à la fréquence de la transition rotationnelle $\nu_{jj'}$, on obtient une température d'excitation unique pour l'ensemble des transitions hyperfines. De la même manière, si l'on considère l'expression du coefficient d'absorption donnée par l'équation 3.18 ainsi que celle des coefficients d'Einstein pour le cas hyperfin (cf. eq. 5.18 et 5.25), on voit que :

$$\begin{aligned}\kappa_{jF_1F;j'F_1'F'}(\nu) &= \frac{h\nu_{jj'}}{4\pi}\left[\frac{[F]}{[F']}n_{j'F_1'F'} - n_{jF_1F}\right]B_{jF_1F:j'F_1'F'}\,\Phi(\nu) \\ &= \underbrace{\frac{h\nu_{jj'}}{4\pi}\left[\frac{[j]}{[j']}n_{j'} - n_j\right]\Phi(\nu)B_{j\,j'}}_{\kappa_{jj'}(\nu)}\;\frac{s_{jF_1F\to j'F_1'F'}}{[I_1I_2]}\end{aligned} \tag{7.11}$$

Donc, on obtient que les coefficients d'absorption des transitions hyperfines sont proportionnels au coefficient d'absorption $\kappa_{jj'}(\nu)$ de la transition rotationnelle. Pour un milieu homogène, les opacités des transitions hyperfines sont donc proportionnelles aux forces de raie : $\tau_i = s_i\tau(j-j')/[I_1I_2]$. Notons qu'à partir de l'expression 7.11 et en rappelant la relation 5.23, on retrouve bien l'opacité de la transition rotationnelle si l'on somme sur l'ensemble des transitions hyperfines.

Finalement, on voit que lorsque l'on se situe à l'ETL ou lorsque les opacités individuelles des transitions hyperfines sont faibles (c.-à-d. $\tau_i \ll 1$), les populations des niveaux hyperfins sont connues à partir des populations des niveaux rotationnels. Dans ce cas, les transitions hyperfines sont caractérisées par une température d'excitation unique et les opacités sont proportionnelles aux forces de raie. Il n'est alors pas nécessaire d'inclure la structure hyperfine lors de la résolution des équations d'équilibre statistique.

7.2 Modélisation LVG

La méthode LVG a été présentée à la section 4.1 et il a été vu que la validité de cette méthode repose sur la présence de champs de vitesse importants en comparaison de la largeur du profil spectral. Or, typiquement, la dimension des nuages sombres est de 0.1 pc et les gradients de champ de vitesse sont de l'ordre de $a = 0.1$ km s^{-1} pc^{-1}. A la température caractéristique de ces régions, c.-à-d. $T = 10$ K, l'élargissement thermique vaut $\sigma_T = (2k_BT/\mu)^{1/2} \sim 210$ m s^{-1}. Si l'on considère de plus la composante turbulente contribuant à l'élargissement du profil spectral, qui est typiquement $\sigma_{turb} \sim 0.1$ km s^{-1}, on voit que la condition de validité de l'approximation LVG, c.-à-d. $\sigma = \sqrt{\sigma_T^2 + \sigma_{turb}^2} \ll a$, n'est pas vérifiée pour N_2H^+ dans les nuages sombres. On constate en effet que pour deux points diamétralement opposés du nuage, le décalage entre les fréquences centrales

est de l'ordre de 100 m s^{-1} alors que la largeur du profil spectral est $\sigma \sim 230$ m s^{-1}. Les variations de vitesse entre deux points quelconques de la source sont donc inférieures ou du même ordre que la largeur du profil spectral.

Par la suite, nous utilisons néanmoins l'approximation LVG afin d'effectuer une analyse préliminaire des conditions régissant le peuplement des niveaux d'énergie de la molécule, et ceci, pour plusieurs raisons. Tout d'abord, l'approximation LVG donne des résultats satisfaisants bien que l'on soit hors de son domaine d'applicabilité, si l'on traite de transitions optiquement minces. En effet, si le couplage radiatif est faible entre les différentes régions du nuage, le problème redevient "local". Ensuite, et ceci constitue la motivation principale quant à l'utilisation de cette méthode, l'approximation LVG autorise une analyse exhaustive des conditions d'excitation des molécules. En effet, les temps de calcul sont suffisamment faibles pour que l'on puisse effectuer des grilles de points couvrant les domaines des paramètres influant sur l'émission de la molécule, c.-à-d. la température, la densité de H_2 et la colonne densité de la molécule. Néanmoins et compte tenu de ce qui a été dit précédemment, l'utilisation de cette méthode ne permet qu'une analyse qualitative et n'amène en aucun cas à une description précise des objets observés, nécessaire à l'interprétation de données observationnelles.

7.2.1 Structure rotationnelle : influence des taux de collision

Jusqu'à présent, les seules constantes de vitesse de collision disponibles pour N_2H^+ concernaient la structure rotationnelle de la molécule [18]. A la section 6.2, les taux rotationnels calculés par Green [18] à partir d'une surface d'énergie potentiel SCF ont été comparés aux taux récemment calculés à partir d'une surface CCSD(T). Comme discuté aux sous–sections 6.2.3 et 6.2.4, les écarts entre les deux jeux de taux proviennent à la fois de la SEP et de la troncature de la base rotationnelle utilisée lors du calcul des sections efficaces. On constate alors que globalement, les différences entre les taux augmentent avec j et Δj.

La Figure 7.1 présente les opacités et températures d'excitation obtenues avec les deux jeux de taux de collision pour un milieu de température $T = 10$ K. Les densités de colonne de N_2H^+ sont fixées à $N(N_2H^+) = 10^{12}$ et 10^{13} cm^{-2}/(km s^{-1} pc^{-1}). On constate que les résultats sont peu différents avec des écarts de l'ordre de $10-20\%$. Afin de discuter l'origine de ces écarts, on introduit la notion de *densité critique*.

Si pour une molécule, on ne considère que deux niveaux d'énergie, l'équation d'équilibre statistique 3.1 s'exprime, en utilisant de plus les relations 3.2 et 3.3 :

$$\begin{aligned} & n_0 \left[n(\mathrm{H_2})\, C_{01} + B_{01}\bar{J}\right] = n_1 \left[n(\mathrm{H_2})\, C_{10} + A_{10} + B_{10}\bar{J}\right] \\ \Rightarrow \quad & \frac{n_1}{n_0} = \frac{g_1}{g_0}\left[\exp\left(-\frac{h\nu_{10}}{k_B T_K}\right) + \frac{c^2}{2h\nu_{10}^3}\frac{A_{10}}{n(\mathrm{H_2})C_{10}}\bar{J}\right] \Big/ \left[1 + \frac{A_{10}}{n(\mathrm{H_2})C_{10}}\left(1 + \frac{c^2}{2h\nu_{10}^3}\bar{J}\right)\right] \\ & \quad = \frac{g_1}{g_0}\exp\left(-\frac{h\nu_{10}}{k_B T_{ex}}\right) \end{aligned} \tag{7.12}$$

En adoptant la notation en température de brillance pour le champ de rayonnement moyen (cf. eq. 3.22), soit $\overline{T}_B^* = c^2/(2h\nu_{10}^3)\bar{J}$ et en définissant $n_c = A_{10}/C_{10}$, on obtient pour la température d'excitation :

$$T_{ex} = -\frac{h\nu_{10}}{k_B}\left[\ln\left\{\left[\exp\left(-\frac{h\nu_{10}}{k_B T_K}\right) + \frac{n_c}{n(\mathrm{H_2})}\overline{T}_B^*\right] \Big/ \left[1 + \frac{n_c}{n(\mathrm{H_2})}\left(1 + \overline{T}_B^*\right)\right]\right\}\right]^{-1} \tag{7.13}$$

Sur la Figure 7.2, on compare plusieurs températures d'excitation obtenues avec ce modèle simple pour lesquelles on fait varier la densité critique. L'application numérique est faite en utilisant les paramètres de la transition $j = 1 - 0$ de N_2H^+, c.-à-d. $\nu_{10} = 93.173$ GHz et

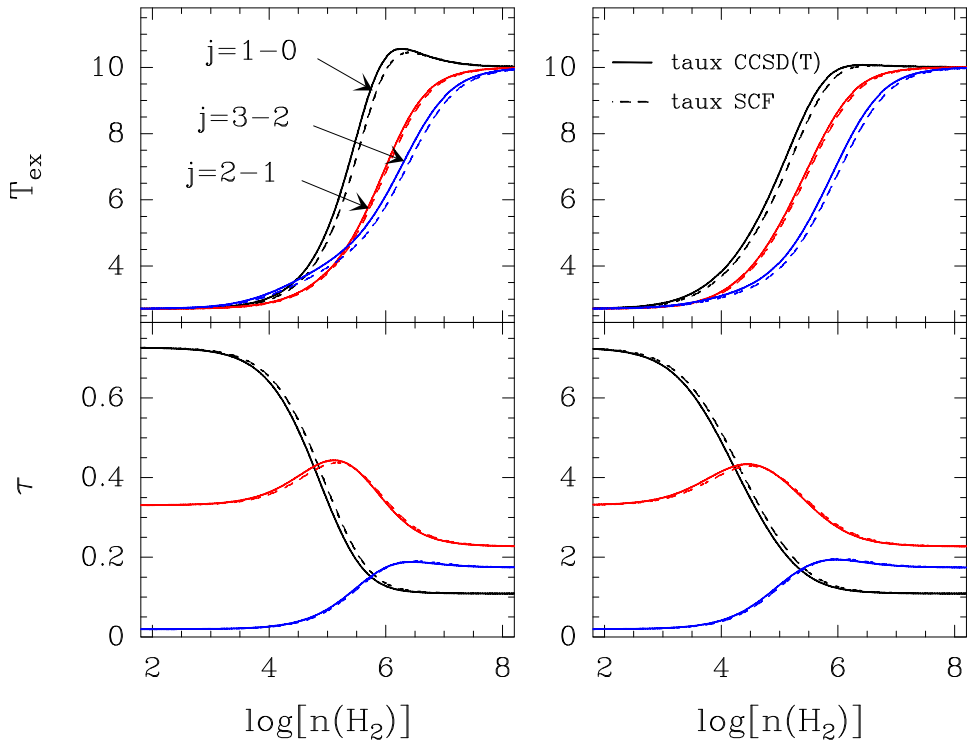


Figure 7.1 – *Températures d'excitation et opacités des transitions rotationnelles $j = 1-0$, $2-1$ et $3-2$ obtenues à partir des surfaces SCF (traits discontinus) et CCSD(T) (traits pleins) pour un nuage à $T = 10$ K et pour des densités de colonne de N_2H^+ de 10^{12} (colonne gauche) et 10^{13} cm^{-2}/(km s^{-1} pc^{-1}).*

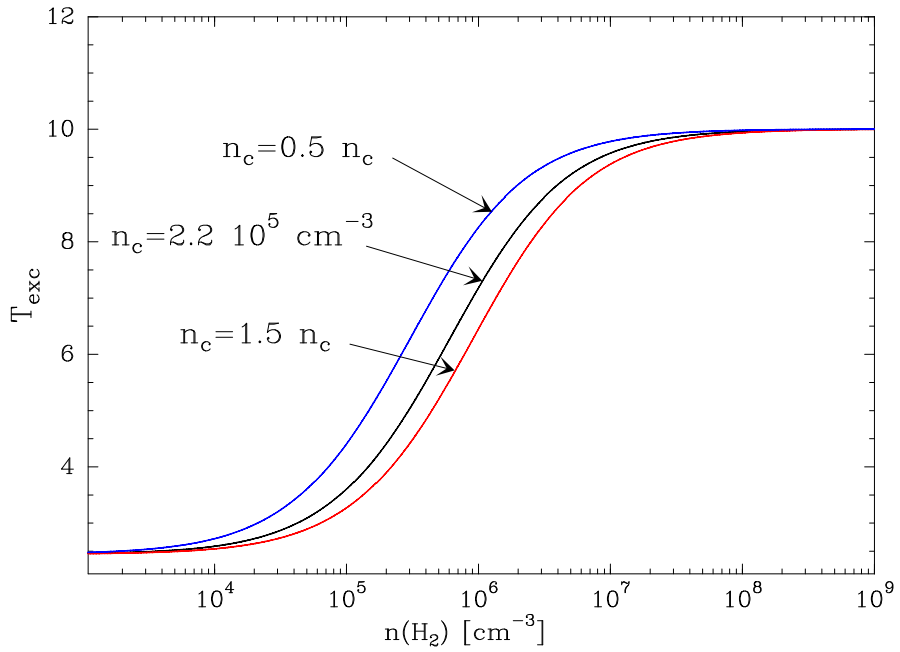


Figure 7.2 – *Températures d'excitation pour une molécule "virtuelle" à deux niveaux d'énergie. Les températures d'excitation sont obtenues à partir de l'expression 7.13 dans laquelle on fait varier la densité critique n_c.*

$A_{10} = 3.66\ 10^{-5}$ s^{-1} (cf. eq. 5.25). Le taux en désexcitation C_{10} pour les collisions avec He vaut, à $T = 10$ K, $C_{10} = 1.15\ 10^{-10}$ cm^3 s^{-1} (cf. Table 6 de l'Annexe G.2). Ce taux est multiplié par un facteur ~ 1.4 pour tenir compte du fait que dans les nuages froids, le partenaire principal de collision est H_2. Avec ces paramètres, on trouve que la densité critique de la transition $j = 1-0$ est $n_c = 2.2\ 10^5$ cm^{-3}. La valeur de $\overline{T}_B^*$ est définie en considérant uniquement le rayonnement de fond cosmologique et est donné par la fonction de Planck (cf. eq. 3.21) pour une température de 2.7 K.

On constate à partir de la Figure 7.2 que la densité critique définit, globalement, le domaine de densité pour lequel on obtient la transition entre un peuplement à l'ETL (soit n(H_2) $\gtrsim 10^8$ cm^{-3} dans cet exemple) et un peuplement conditionné par le champ de rayonnement environnant (n(H_2) $\lesssim 10^4$ cm^{-3}). Autrement dit, une augmentation (diminution) de la densité critique entraîne que la thermalisation du peuplement s'effectue pour une densité de collisionneur plus (moins) importante. Dans un traitement moins simpliste, on conserve cette notion de densité critique comme étant la densité intermédiaire entre un peuplement à l'ETL et un peuplement régit par le champ de rayonnement environnant. Néanmoins, sa définition nécessite la prise en compte de l'ensemble des transitions radiatives et collisionnelles possibles vers un niveau d'énergie donné. En première approximation, on peut cependant assimiler la densité critique au terme définit précédemment.

En se référant à nouveau à la Figure 7.1, on constate que les variations obtenues entre les deux jeux de taux de collision peuvent être comprises en considérant les densités critiques. La table 6 de l'Annexe G.2 compare les taux à $T = 10$ K obtenus avec la surface CCSD(T) par rapport aux taux calculés avec la surface SCF [18]. Comme dit auparavant, les taux CCSD(T) sont globalement supérieurs aux taux SCF et ceci, pour l'ensemble des transitions. En particulier, on obtient des variations relatives de 22%, -1% et 16% pour les transitions $j = 1-0$, $j = 2-1$ et $j = 3-2$. Donc, en première approximation, on obtient que les densités critiques des transitions $j = 1-0$ et $j = 3-2$, calculées à partir des taux CCSD(T), sont ~ 22% et 16% plus faibles que les densités critiques calculées à partir des taux SCF. En revanche, les densités critiques de la transition $j = 2-1$ sont similaires pour les deux jeux de taux collisions. Ceci permet d'expliquer le comportement des températures d'excitation représentées sur la Figure 7.1 où l'on voit que les transitions $j = 1-0$ et $j = 3-2$ se thermalisent à des densités plus faibles avec les taux CCSD(T) alors que les températures d'excitation obtenues pour la transition $j = 2-1$ sont globalement identiques.

7.2.2 Structure rotationnelle : opacité des transitions

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux effets introduits par la prise en compte de la structure hyperfine sur le peuplement des niveaux de la molécule en comparant les résultats avec ceux que l'on obtient lors d'un traitement où seuls les niveaux rotationnels de la molécule sont pris en compte. Nous avons donc considéré le cas de trois molécules : HCl, HCN et N_2H^+.

La Figure 7.3 présente les rapports entre les opacités des transitions rotationnelles obtenues avec ou sans prise en compte de la structure hyperfine, pour les transitions $j = 1-0$, $j = 2-1$ et $j = 3-2$. Ce rapport est noté $R_\tau(j-j') = \tau(j-j')/\tau_R(j-j')$ où $\tau(j-j') = \Sigma_i \tau_i$ est l'opacité obtenue dans le traitement hyperfin par sommation sur l'ensemble des transitions hyperfines connectant les niveaux j et j', et où $\tau_R(j-j')$ est l'opacité obtenue dans le traitement où seule la structure rotationnelle est considérée.

Pour le domaine d'opacité $\tau(1-0) \sim 0.1$–100, la Figure 7.3 permet de distinguer deux domaines dans la détermination de $R_\tau(j-j')$. On constate tout d'abord que pour les densités proches de la densité critique de la transition, nous avons $R_\tau \neq 1$. Ensuite, et comme attendu d'après les arguments présentés à la section 7.1.2, on voit que dans les conditions de l'ETL on obtient $R_\tau = 1$ et que les écarts observés autour de n_c sont d'autant plus importants que les opacités $\tau(j-j')$ des transitions augmentent. De plus, on remarque que $R_\tau = 1$ lorsque la densité de H_2 devient suffisamment faible.

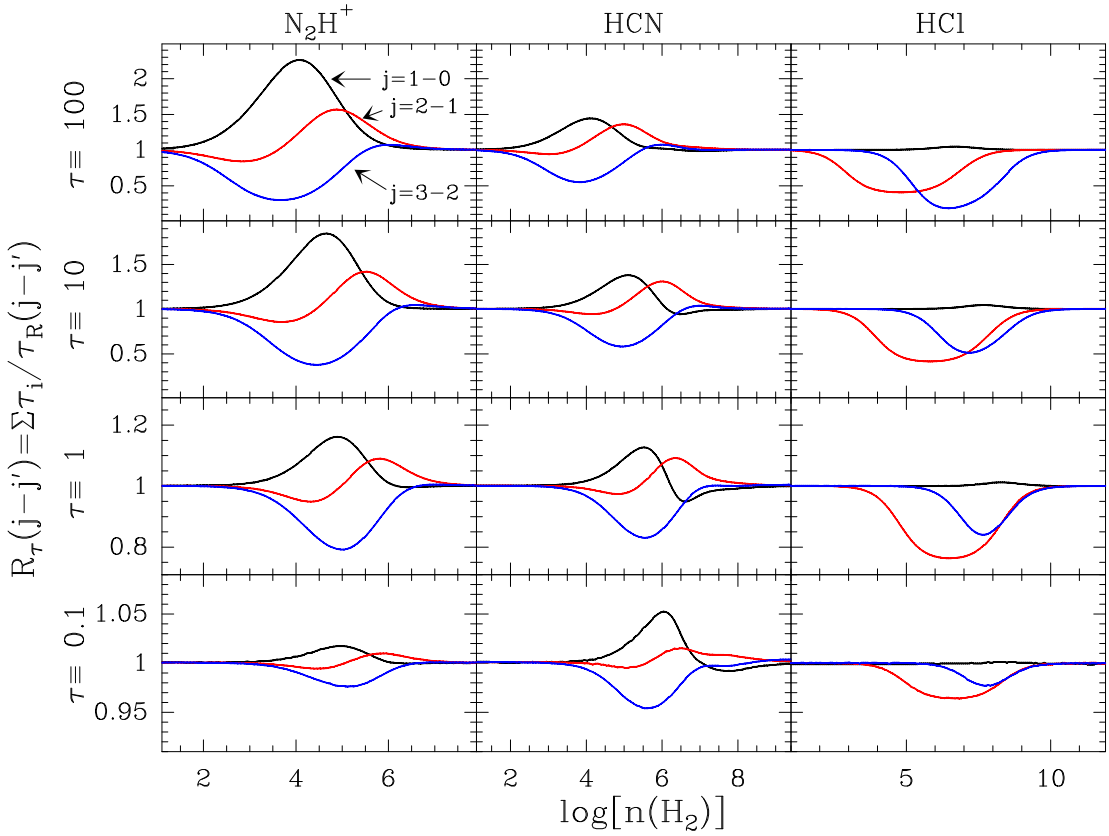


Figure 7.3 – *Rapports $R_\tau(j-j')$ entre les opacités obtenues dans un traitement incluant la structure hyperfine et un traitement ne considérant que la structure rotationnelle pour les transitions $j = 1-0$ (noir), $j = 2-1$ (rouge) et $j = 3-2$ (bleu) de N_2H^+ (colonne de gauche), HCN (colonne centrale) et HCl (colonne de droite). Pour chaque molécule la densité de colonne est ajustée afin qu'à T = 10 K, les opacités de la transition $j = 1-0$ soient $\tau(1-0) \sim$ 0.1, 1, 10 et 100. Les densités de colonne sont respectivement : $N(N_2H^+) \simeq 2.2\,10^{11}$, $2.3\,10^{12}$, $2.5\,10^{13}$ et $2.0\,10^{14}$ $cm^{-2}/(km\ s^{-1}\ pc^{-1})$; $N(HCN) \simeq 3.7\,10^{11}$, $3.0\,10^{12}$, $2.5\,10^{13}$, et $3.4\,10^{14}$ $cm^{-2}/(km\ s^{-1}\ pc^{-1})$; $N(HCl) \simeq 8.5\,10^{11}$, $6.9\,10^{12}$, $7.3\,10^{13}$ et $7.7\,10^{14}$ $cm^{-2}/(km\ s^{-1}\ pc^{-1})$*

Rappelons que les calculs sont ici effectués pour une densité de colonne constante et que la limite des faibles densités de H_2 correspond à des densités volumiques importantes des molécules. Pour une densité de colonne donnée, on obtient donc que les opacités sont plus élevées à basse densité de H_2 qu'à haute densité de H_2 (cf. Figure 7 de l'Annexe G.3). Néanmoins, malgré la plus forte opacité et la faible densité de H_2 (on se situe alors hors du domaine de validité pour les simplifications présentées à la section 7.1.2), on constate que l'on a $R_\tau = 1$ ce qui implique que les opacités des transitions hyperfines sont proportionnelles aux forces de raie. En fait, dans ce cas, le peuplement des molécules est uniquement régit par le champ de rayonnement du fond cosmologique. L'équilibre avec ce champ de rayonnement entraîne que les températures d'excitation valent 2.7 K, dans l'ensemble du nuage et pour l'ensemble des transitions. On voit donc que la réciproque de la démonstration de la section 7.1.2 est vraie, c.-à-d. que lorsque l'on a une température d'excitation unique pour l'ensemble des transitions hyperfines, alors les populations des niveaux hyperfins sont données par l'expression 7.6.

Si $n(H_2) \sim A_{jj'}/C_{jj'}$, les processus collisionnels et radiatifs entrent en compétition dans la détermination du peuplement des niveaux d'énergie. La Figure 7.3 montre que dans ce cas, le peuplement des niveaux d'énergie élevée est moins efficace lorsque l'on prend en compte la structure

hyperfine. Ainsi, pour HCN et N_2H^+, le traitement purement rotationnel tend à sous–estimer la population du niveau fondamental $j = 0$ ce qui entraîne que dans ce cas, on détermine pour la transition $j = 1 - 0$ une opacité qui est inférieure au cas hyperfin et on a alors $R_\tau > 1$. On constate de même que dans un traitement rotationnel, le peuplement du niveau $j = 3$ est sur–estimé amenant à $R_\tau(3 - 2) < 1$. On voit aussi que pour ces deux molécules, les écarts entre les deux traitements sont de l'ordre 20% lorsque $\tau \sim 1$ et augmentent jusqu'à 100% lorsque $\tau \sim 100$. Dans le cas de HCl, on voit que pour l'ensemble des transitions, la seule considération de la structure rotationnelle amène à une sur–estimation de l'opacité des transitions $j = 2 - 1$ et $3 - 2$ alors que les opacités de la transition $j = 1 - 0$ sont similaires dans les deux traitements.

Ceci se comprend en examinant les valeurs prises par les coefficients d'Einstein et par les taux de collision. Dans le cas hyperfin, ces quantités ont des magnitudes similaires aux valeurs du cas rotationnel. Ceci entraîne que globalement, le nombre de désexcitations radiatives ou par collision va être supérieur dans le traitement hyperfin par comparaison au traitement rotationnel, d'où la plus faible efficacité du peuplement des niveaux d'énergie élevée lorsque l'on inclut la structure hyperfine.

La différence de comportement observée pour HCl par rapport à HCN et N_2H^+ s'explique en considérant les valeurs prises par les constantes de rotation de ces molécules. La constante de rotation de HCl, c.-à-d. B $\sim$ 313.0 GHz est plus importante que celles de HCN et N_2H^+ qui valent respectivement 44.3 GHz et 46.6 GHz. Or, de manière approximative et si l'on considère que le peuplement des molécules est uniquement dû aux collisions, on obtient que le nombre de niveaux rotationnels accessibles est de l'ordre de $\sim k_B T/(hB)$. Donc, pour HCl et à $T = 10$ K, la majorité des molécules se trouvent être dans le niveau fondamental $j = 0$, et ceci que l'on inclut ou non la structure hyperfine dans le calcul des populations. Ceci se répercute par l'obtention d'un rapport $R_\tau(1 - 0) \simeq 1$. Notons que pour les transitions $j = 2 - 1$ et $j = 3 - 2$, les écarts obtenus entre les estimations d'opacité portent sur des opacités plusieurs ordres de grandeur inférieures à l'opacité de la transition $j = 1 - 0$. En revanche, pour HCN et N_2H^+, les premiers niveaux rotationnels sont suffisamment bas en énergie pour qu'ils puissent être peuplés à basse température.

7.2.3 Caractérisation des effets non–ETL

Afin de discuter les rapports d'intensité entre les transitions hyperfines, il est commode de définir une température d'excitation moyenne T_{ave}, à partir des températures d'excitation individuelles T^i_{ex}. On utilisera de plus la température T_{ave} afin de définir "l'approximation ETL" : on caractérise alors l'ensemble des transitions hyperfines par la température d'excitation T_{ave} et on suppose que les opacités sont proportionnelles aux forces de raie (cf. section 7.1.2).

Afin de définir T_{ave} on se base sur les expressions des fonctions sources 3.28 et 3.21, respectivement obtenues dans les traitements avec et sans recouvrement en fréquence. En prenant les fonctions sources dans le système d'unité des températures de brillance (cf. eq. 3.22), on a :

$$\frac{h\nu_{jj'}}{k_B}\left[\exp\left(\frac{h\nu_{jj'}}{k_B T_{ave}}\right) - 1\right]^{-1} = \frac{1}{\kappa(\nu)}\sum_i \kappa_i(\nu) J_{\nu_i}(T^i_{ex}) \tag{7.14}$$

$$\text{avec} \quad J_\nu(T) = \frac{c^2}{2k_B\nu^2} B_\nu(T) \tag{7.15}$$

où la sommation porte, d'après la définition, sur l'ensemble des transitions hyperfines dont les fréquences au repos sont suffisamment proches pour que les profils spectraux se recouvrent. Dans le cas présent, on définit la température moyenne T_{ave} en étendant la sommation à l'ensemble des transitions hyperfines présentes au sein d'une transition rotationnelle donnée. On se place de plus dans le cas particulier où le milieu est homogène et pour lequel on a $\tau_i(\nu) = \kappa_i(\nu)\, D$ où D est l'épaisseur du milieu traversé et on fait l'hypothèse que toutes les transitions hyperfines ont le même profil spectral, soit $\Phi_i(\nu) \equiv \Phi(\nu)$, ce qui revient à assimiler $\nu_i \sim \nu_{jj'}$.

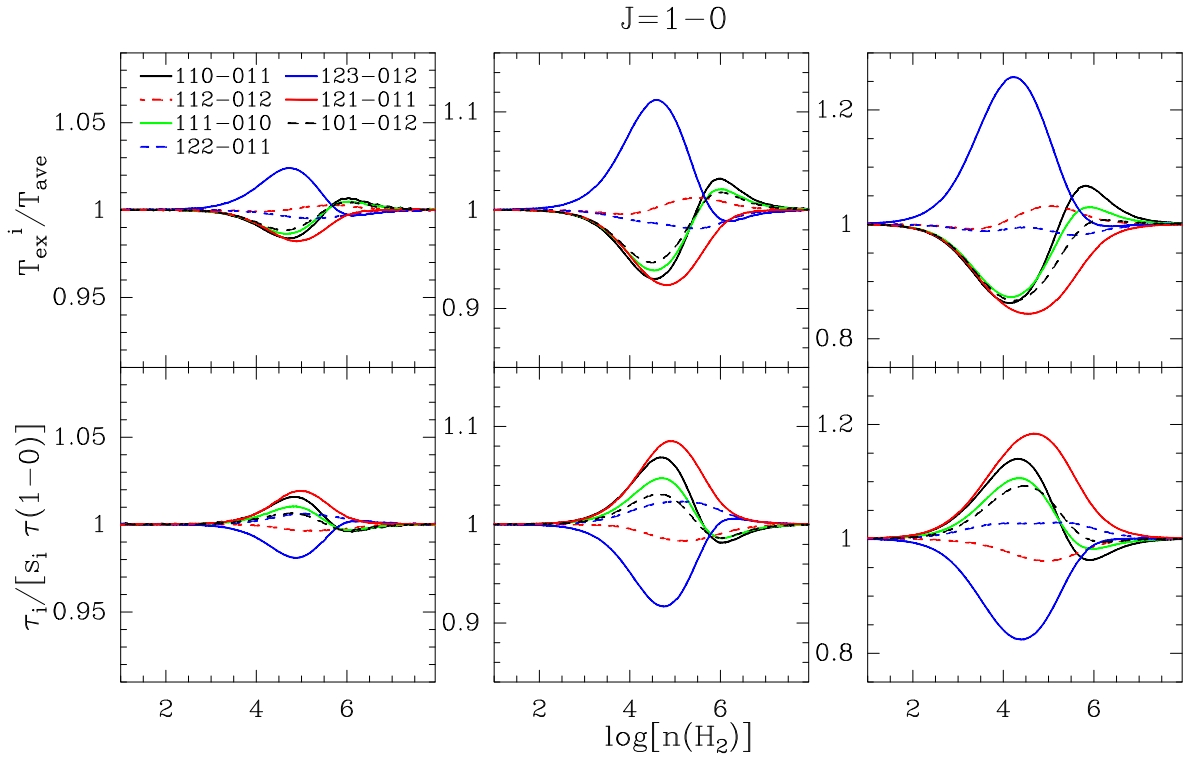


Figure 7.4 – *Rapports entre les températures d'excitation T_{ex}^{i} et les opacités τ_i , obtenues dans l'approximation LVG, et les mêmes quantités obtenues dans l'approximation ETL. Le calcul est effectué à $T = 10$ K pour des densités de colonne de N_2H^+ de 3.9 10^{12} (gauche), 2.5 10^{13} (centre) et 2.0 10^{14} cm^{-2}/(km s^{-1} pc^{-1}) (droite), pour lesquelles les variations de l'opacité sont respectivement de $\Delta\tau(1-0) \in$ [0.4–3], [3–18] et [21–146].*

En posant : $T_0 = h\nu_{jj'}/k_B$, on obtient à partir de 7.14 l'expression utilisée pour la température moyenne T_{ave} :

$$T_0 \left[\exp\left(\frac{T_0}{T_{ave}}\right) - 1\right]^{-1} = \frac{1}{\tau}\sum_i \tau_i J_{\nu_i}(T_{ex}^i)$$

$$\Rightarrow \qquad T_{ave} = T_0 \Big/ \ln\left[1 + \frac{T_0\,\tau}{\sum_i \tau_i\, J_{\nu_i}(T_{ex}^i)}\right] \tag{7.16}$$

Cette expression est aussi utilisée pour définir les températures d'excitation hyperfines de la transition $j = 1-0$. Comme il a été dit à la section 5.2, il existe 15 transitions hyperfines associées à la transition rotationnelle $j = 1-0$. Cependant, sur ces 15 transitions, il n'y a que 7 fréquences de transitions qui soient spectroscopiquement discernables. Or, la modélisation LVG n'inclut pas le recouvrement en fréquence et les 15 transitions hyperfines dans $j = 1-0$ sont donc considérées comme indépendantes. On utilise alors la formule 7.16 pour définir les températures d'excitation des 7 groupes de transitions et celles–ci sont alors obtenues en sommant sur les transitions de même fréquence.

La Figure 7.4 présente les rapports entre les températures T_{ex}^i et T_{ave} pour les transitions hyperfines associées à la transition $j = 1-0$. Cette figure montre aussi les rapports entre les opacités hyperfines et l'opacité totale $\tau(1-0)$. A partir de cette figure, on constate que les variations entre les calculs LVG et l'approximation ETL sont importantes pour les densités de colonnes telles que $\tau(1-0) \gtrsim 10$. Pour de plus faibles valeurs de l'opacité, les variations sont alors inférieures ou

de l'ordre de quelques pourcents. De plus, on notera que les effets non–ETL tendent à réduire les écarts d'opacité entre les transitions hyperfines les plus optiquement épaisses et les transitions les plus minces. En effet, en rappelant l'expression 5.21, on voit que dans l'approximation ETL, les opacités des 7 groupes de transitions hyperfines sont proportionnelles aux poids statistiques $[F]$. Or, sur la Figure 7.4, on voit que l'opacité de la transition la plus optiquement épaisse, c.-à-d. $jF_1F = 123 - 012$, est plus faible dans l'approximation LVG que prédite par l'approximation ETL. Les calculs LVG montrent de plus que les opacités des transitions les plus optiquement minces, c.-à-d. $jF_1F = 110 - 011$ et $121 - 011$ sont plus importantes que celles données à l'ETL. Donc, les calculs LVG indiquent que par comparaison avec l'approximation ETL, les températures d'excitation et les opacités sont telles que :

- pour $jF_1F = 123 - 012$: $T^i_{ex} > T_{ave}$ et $\tau_i < s_i\tau(1-0)$
- pour les transitions de nombre quantique initial F=2 : $T^i_{ex} \sim T_{ave}$ et $\tau_i \sim s_i\tau(1-0)$
- pour les transitions de nombre quantique initial F=1 ou F=0 : $T^i_{ex} < T_{ave}$ et $\tau_i > s_i\tau(1-0)$

Notons de plus que les variations des températures d'excitation et des opacités sont anti–corrélées, c.-à-d. qu'une augmentation (diminution) de T^i_{ex} s'accompagne d'une diminution (augmentation) de l'opacité τ_i.

7.2.4 Rapports d'intensité entre les transitions hyperfines

Les calculs LVG montrent qu'il existe deux domaines dans l'estimation des valeurs de T^i_{ex}. En effet, les développements effectués dans les sections précédentes montrent que tant que l'intensité spécifique est indépendante des populations des niveaux d'énergie (c.-à-d. $\tau_i \ll 1$), ou bien lorsque la densité de H_2 et telle que $n(H_2) \gg n_c$ ou $n(H_2) \ll n_c$, les populations des niveaux hyperfins sont proportionnelles aux populations totales des niveaux rotationnels. Ceci entraîne que les transitions hyperfines sont décrites avec une température d'excitation unique et que leurs opacités sont proportionnelles aux forces de raie.

Dans l'approximation ETL, où l'on suppose que toutes les transitions hyperfines ont des températures d'excitation identiques, les rapports de températures de brillance varient de manière monotone avec l'opacité de la transition rotationnelle :

$$\frac{T^{i*}_B - T^*_{bg}}{T^{j*}_B - T^*_{bg}} = \frac{1 - e^{-\tau_i}}{1 - e^{-\tau_j}} \tag{7.17}$$

où T^*_{bg} est la température de brillance du rayonnement d'arrière plan (le fond diffus cosmologique dans le cas présent). Dans le cas optiquement mince, ce rapport est alors donné par les poids statistiques des niveaux de départ, et dans le cas où l'opacité est grande, ce rapport vaut 1.

La Figure 7.5 compare les rapports des températures de brillance obtenus à partir des calculs LVG avec ceux de l'approximation ETL définie à la section précédente, pour 3 transitions de nombres quantiques $F = 0, 1$ et 2 par rapport à la transition la plus optiquement épaisse, c.-à-d. $jF_1F = 123 - 012$. Comme souligné précédemment, les effets non–ETL se traduisent par une augmentation de la température d'excitation de la transition $123 - 012$ qui est accompagnée d'une diminution de l'opacité de cette transition. On notera de plus sur la Figure 7.5 que les variations relatives des opacités et des températures d'excitation sont similaires (c.-à-d. que pour une transition donnée, une augmentation de $X\%$ de l'opacité s'accompagne d'une diminution de $\sim X\%$ de la température d'excitation). Comme pour des opacités modérées ou grandes, la température de brillance est principalement sensible aux variations de la température d'excitation[1] on voit que les effets non–ETL induisent, pour la transition $123 - 012$ une augmentation de la température de brillance. En contrepartie, les températures de brillance des transitions depuis $F = 0$ ou $F = 1$

[1] A partir de la relation 3.22, on voit que la sensibilité de la température de brillance par rapport aux variations

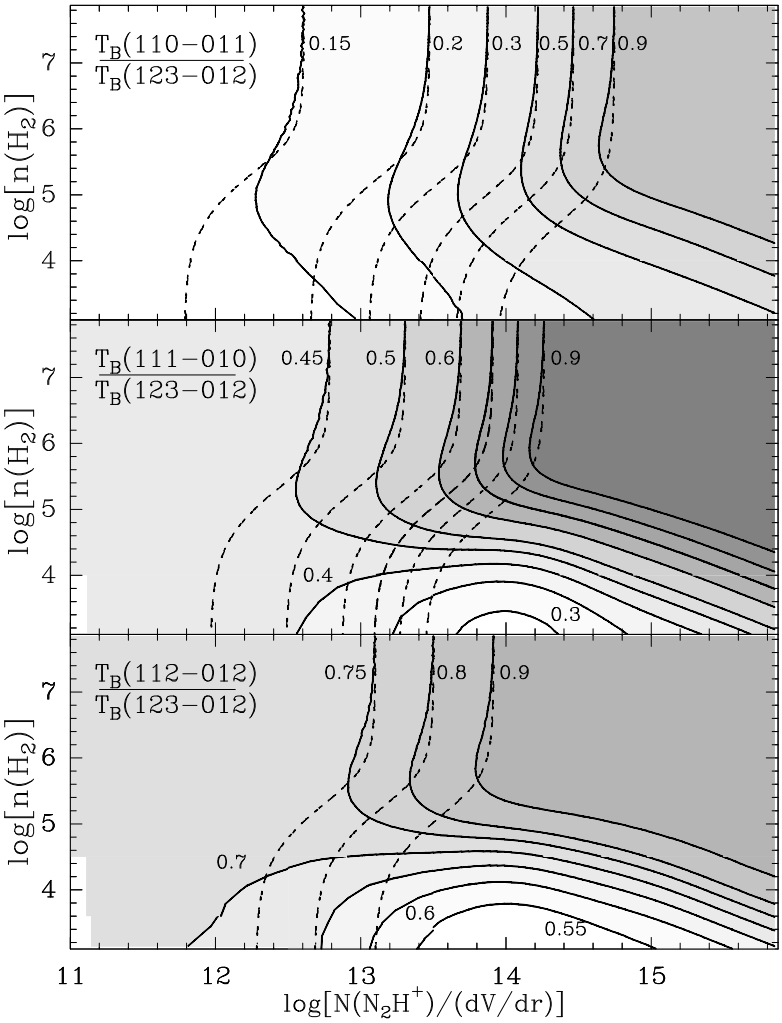


Figure 7.5 – *Rapports de températures de brillance de 3 transitions hyperfines dans $j = 1 - 0$ dont les nombres quantiques initiaux F valent respectivement $F = 0, 1$ et 2, par rapport à la transition $jF_1F = 123{-}012$. Les rapports obtenus dans l'approximation LVG sont représentés en traits pleins et ceux obtenus dans l'approximation ETL en traits discontinus. Notons que les iso–contours de l'approximation ETL correspondent à une valeur donnée de l'opacité totale $\tau(1-0)$. Ces rapports sont obtenus en faisant varier la densité de H_2 et la densité de colonne de N_2H^+.*

vont être plus faibles que dans l'approximation ETL. Donc, pour une densité de H_2 et pour une densité de colonne de N_2H^+ données, on obtient, dans le calcul LVG, un rapport de températures de brillances inférieur à celui obtenu dans l'approximation à l'ETL (cf. Figure 7.4). Ceci implique que si l'on utilise cette dernière approximation afin de caractériser l'émission observée dans une source astrophysique, et si l'on se base sur les rapports entre les transitions hyperfines de $j = 1 - 0$, on va tendre à sous–estimer la densité de colonne de N_2H^+. Dans la suite, le cas concret du nuage L1517B est envisagé dans le cadre de ces deux approximations.

---

de T_{exc} et τ est :

$$\frac{\partial T_B}{\partial T_{exc}} \Big/ \frac{\partial T_B}{\partial \tau} = \frac{e^{\tau} - 1}{\tau} \frac{1}{T_{exc}} \underset{\tau \to \infty}{\to} \infty \tag{7.18}$$

7.2.5 Analyse LVG/ETL de l'émission observée dans L1517B

Afin d'illustrer la manière dont se compare l'analyse ETL par rapport à une modélisation LVG, nous utilisons la méthode HFS de CLASS[2]. Cette méthode étant basée sur l'approximation ETL, elle permet de déterminer, d'une part, une température d'excitation pour l'ensemble des transitions hyperfines associées à une transition rotationnelle $j \rightarrow j'$, et d'autre part, l'opacité totale de la transition rotationnelle. Nous utilisons cette procédure afin de comparer les deux approximations car la méthode HFS est couramment utilisée afin d'interpréter les données observationnelles de N_2H^+.

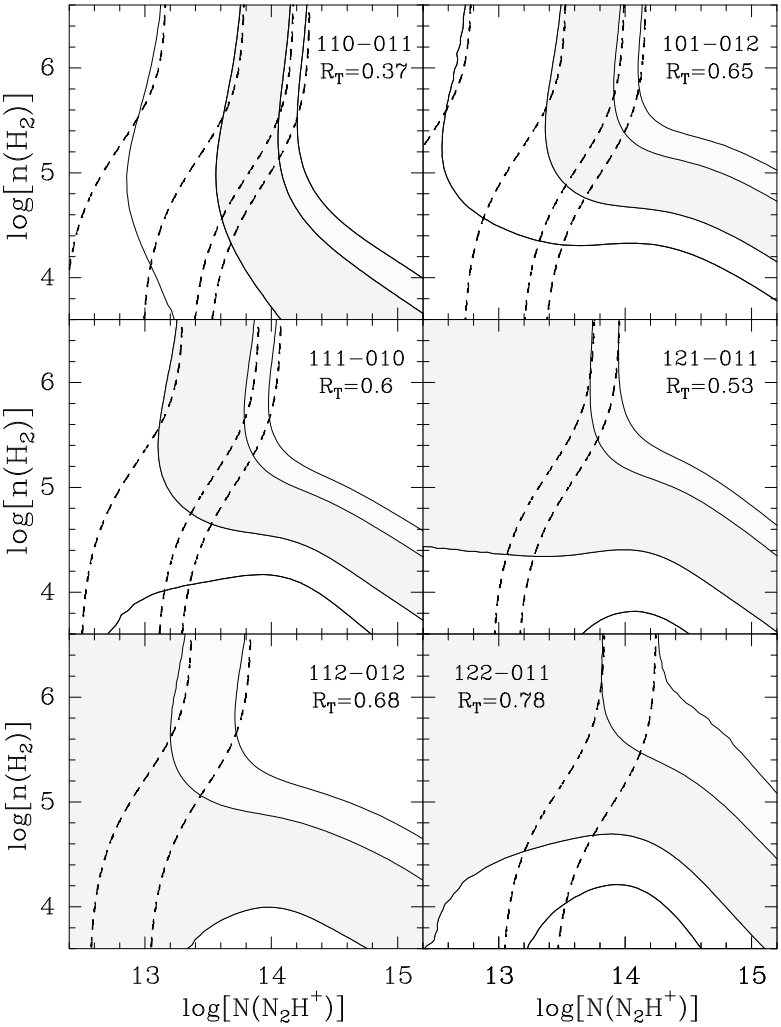


Figure 7.6 – *Rapports de températures de brillance en fonction de la densité de colonne de N_2H^+ et de la densité de H_2, calculés à partir des approximations LVG (traits pleins) et ETL (traits discontinus). Pour chaque transition hyperfine dans $j = 1 - 0$, la valeur observée R_T dans L1517B est indiquée (cf. section 7.4.1) et pour chaque panneau, les contours valent R_T-0.2, R_T-0.1, R_T+0.1 et R_T+0.2, et la zone grisée indique les rapports dont les valeurs sont comprises dans l'intervalle* $[R_T - 0.1, R_T + 0.1]$.

Sur la Figure 7.6 sont présentés les rapports $R_T = T_B^*(jF_1F - j'F_1'F')/T_B^*(123 - 012)$ des 6 transitions hyperfines associées à la transition $j = 1 - 0$ et de nombres quantiques initiaux F=0, 1 et 2, par rapport à la transition de plus grande opacité, c.-à-d. $jF_1F = 123 - 012$. Pour

[2]Forveille T., Guilloteau S. et Lucas R., 1989, CLASS Manual (Grenoble : IRAM)

chacune des transitions, les contours sont tracés en fonction du rapport R_T déterminé à partir de l'émission observée dans L1517B (cf. section 7.4.1). Un examen rapide des ratios obtenus dans l'approximation ETL montre que ceux–ci ne permettent pas de déterminer de région dans le plan [n(H_2),N(N_2H^+)] pour laquelle les contraintes imposées par les observations seraient vérifiées simultanément pour les 6 rapports. Par exemple, il suffit de constater que les régions délimitées par les rapports impliquant les transitions $110-011$ et $112-012$ ne coïncident pas. De plus, on remarquera que pour les transitions $121-011$, $112-012$ et $122-011$ le rapport R_T déduit des observations est proche de la limite inférieure prédite à l'ETL et obtenue dans le cas optiquement mince. Ces limites sont de 0.43 pour les transitions depuis $F = 1$ et de 0.71 pour celles depuis $F = 2$. Or, comme vu précédemment (cf. Figure 7.4), on trouve dans l'approximation LVG des rapports pouvant être inférieurs aux limites prédites à l'ETL. Ceci entraîne que, d'une part, il est en général impossible d'ajuster l'ensemble des rapports observés à partir de l'approximation ETL, et que d'autre part, l'ajustement va tendre à sous-estimer l'opacité totale de la transition rotationnelle.

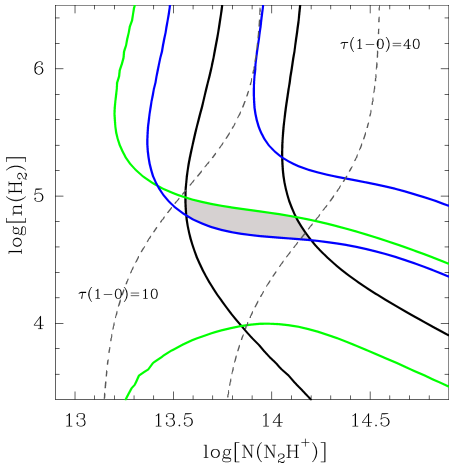


Figure 7.7 – *Zone du plan [n(H_2),N(N_2H^+)] délimitée par les contours de la Figure 7.6. Les limites sont imposées par les transitions 110-011 (noir), 112-012 (vert) et 101-012 (bleu), les autres transitions n'imposant pas de contraintes supplémentaires. La zone "solution" correspond au domaine d'opacité :* $10 < \tau(1-0) < 40$.

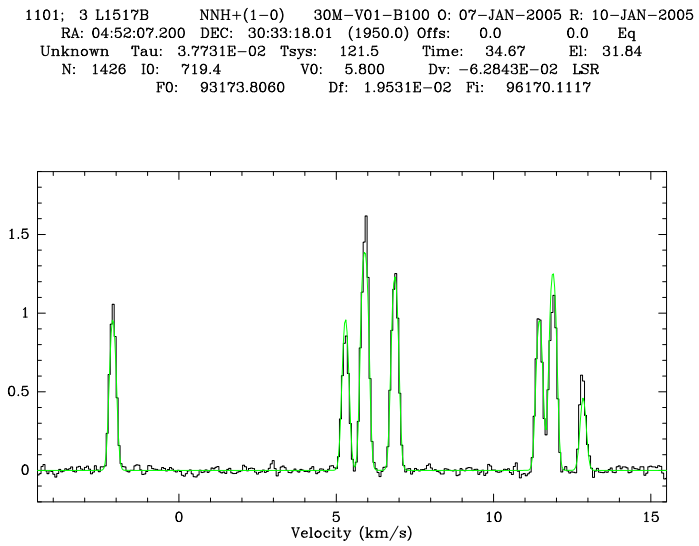


Figure 7.8 – *Modélisation de la transition* $j = 1-0$ *observée dans L1517B, à partir de la méthode HFS de CLASS. L'opacité déterminée est* $\tau(1-0) = 8.9 \pm 0.8$ *et la température d'excitation* $T_{ex} = 4.3K$.

La Figure 7.7 représente la région du plan [n(H_2),N(N_2H^+)], délimitée par les contours $R_T - 0.1$ et $R_T + 0.1$ pour les transitions $110-011$, $112-012$ et $101-012$. Les régions délimitées par les autres transitions ne sont pas indiquées car elles n'imposent pas de contraintes supplémentaires. Cette figure indique aussi les contours correspondant aux opacités totales $\tau(1-0) = 10$ et 40, délimitant la région pour laquelle on obtient des solutions pour l'ensemble des rapports de température de brillance. La région solution correspond à un milieu dont la densité de H_2 est : $4\,10^4 < n(H_2) < 10^5$ cm^{-3} et, en supposant de plus que le nuage possède un gradient de vitesse $\partial V_z/\partial z = 0.1$ km s^{-1} pc^{-1}, on obtient que la densité de colonne de N_2H^+ vérifie : $3\,10^{12} < N(N_2H^+) < 2\,10^{13}$ cm^{-2}. Finalement, si on suppose que le diamètre du nuage est de 0.24 pc (ce qui correspond à un diamètre angulaire de 6' à 140 pc, cf. section 7.4.1) et que l'on considère une densité moyenne de $7\,10^4$ cm^{-3}, on obtient que l'abondance de la molécule est comprise entre : $6\,10^{-11} < X(N_2H^+) < 4\,10^{-10}$.

Afin de comparer les résultats obtenus à partir de la méthode HFS à ceux obtenus par l'analyse LVG, il est nécessaire de relier l'opacité $\tau(1-0)$ à la densité de colonne $N(N_2H^+)$. En faisant l'hypothèse que le nuage a une densité uniforme, l'opacité totale est donnée par (cf. eq. 3.18) :

$$\tau(i-j) = D \times \frac{h\nu_{ij}}{4\pi}\left[n_j B_{ji} - n_i B_{ij}\right] \times \int_{\nu} \Phi_{ij}(\nu)\,\mathrm{d}\nu \tag{7.19}$$

où D est la longueur le long de la ligne de visée sur laquelle la molécule est abondante. De plus, pour un peuplement à l'ETL, les populations des niveaux d'énergie sont définies par rapport à la statistique de Boltzmann et il est alors possible de relier la population d'un niveau i à la densité volumique totale n_{tot} de la molécule, soit :

$$n_i = \frac{n_{tot}}{Z} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T_K}\right) \quad \text{avec} \quad Z = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T_K}\right) \tag{7.20}$$

où Z est la *fonction de partition*. Soit, en utilisant de plus les relations 3.3 et 3.20, on obtient pour l'opacité de la transition $i \rightarrow j$:

$$\tau(i-j) = \frac{h\nu_{ij}}{4\pi}\frac{1}{Z} g_j \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T_K}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{h\nu_{ij}}{k_B T_{ex}^{ij}}\right)\right]\frac{g_i}{g_j}\frac{c^2}{2h\nu_{ij}^3} A_{ij}\, n_{tot}\, D \tag{7.21}$$

où la densité de colonne de la molécule, donnée par $N = n_{tot}\, D$ dans le cas d'un nuage uniforme s'exprime donc suivant :

$$N = \frac{8\pi\nu_{ij}^2}{c^2 g_i A_{ij}} \frac{Z}{\exp\left(-\frac{E_j}{k_B T_K}\right)}\left[1-\exp\left(-\frac{h\nu_{ij}}{k_B T_{ex}^{ij}}\right)\right]^{-1} \times \tau(i-j) \tag{7.22}$$

Notons que cette formule permet de déterminer des colonnes densités cohérentes avec celles de l'analyse LVG, dans la mesure où l'on utilise la température d'excitation T_{ave} et l'opacité totale $\tau(1-0)$ issues du calcul LVG. Par exemple, à partir de la figure 7 de l'Annexe G.3, on voit que pour une opacité $\tau(1-0) \sim 10$, on a $T_{ave} \sim 6$ K pour une densité $n(H_2) \sim 10^5$ cm^{-3}. On obtient alors à partir de la formule 7.22 une densité de colonne de $2\,10^{12}$ cm^{-2} ce qui est comparable à la limite inférieure déterminée dans l'analyse LVG. De la même manière, pour $\tau(1-0) \sim 40$, $n(H_2) \sim 10^{4.5}$ cm^{-3} et $T_{ave} \sim 5$ K, on détermine $N(N_2H^+) = 7\,10^{12}$ cm^{-2}. L'écart par rapport à la valeur supérieure de l'analyse LVG est dans ce cas d'un facteur ~ 5. Notons qu'une source importante d'erreur a été introduite dans l'expression 7.22 en supposant que les populations des niveaux d'énergie se distribuent suivant la statistique de Boltzmann et l'écart par rapport à l'analyse LVG est principalement dû à cette hypothèse.

La Figure 7.8 présente le spectre de la transition $j = 1-0$ observé dans L1517B ainsi que le spectre modélisé à partir de la méthode HFS de CLASS. Cette modélisation amène à déterminer que la température d'excitation décrivant les transitions hyperfines est $T_{ex} = 4.3$ K et que l'opacité de la transition rotationnelle est $\tau(1-0) = 8.9 \pm 0.8$. A partir de la relation 7.22 et en supposant pour la température $T = 10$ K, on détermine une densité de colonne $N(N_2H^+) = 1.5\,10^{12}$ cm^{-2}. Cette densité de colonne est un facteur ~ 2 inférieure à la limite basse déterminée lors de l'analyse LVG.

7.3 Modélisation non–locale

A la section précédente, il a été mis en avant l'importance de traiter explicitement la structure hyperfine lors de la détermination des populations des niveaux d'énergie de N_2H^+. En particulier, il a été vu que pour des densités proches de la densité critique et lorsque l'opacité des transitions devient suffisante, l'influence des effets non–ETL doit être considérée. La prise en compte de ces effets est d'autant plus importante que les opacités des transitions augmentent et des écarts considérables par rapport à l'approximation ETL apparaissent lorsque le champ de rayonnement devient suffisamment intense pour que le peuplement soit régit à la fois par les processus radiatifs et collisionnels. Néanmoins, l'approximation LVG ne rend compte qu'approximativement de l'influence du champ de rayonnement, celui–ci n'étant alors déterminé que par la considération des propriétés locales du gaz. Dans la suite, on s'intéresse dans un premier temps à la caractérisation des effets non–locaux et dans un second temps, à l'analyse de l'émission en provenance de nuages sombres. On utilise pour cela le code développé par J. Cernicharo et décrit à la section 4.2.

7.3.1 Couplage radiatif

Afin de mettre en évidence l'effet introduit par le couplage radiatif entre les différentes régions du nuage, on considère l'exemple d'un nuage uniforme pour lequel on fait varier l'abondance de N_2H^+. On visualise ainsi l'effet introduit lors de la transition entre le cas optiquement mince (c.-à-d. $\tau(1-0) < 1$) et un cas optiquement épais ($\tau(1-0) > 1$).

La Figure 7.9 présente les résultats d'une modélisation non–locale, pour un nuage de température $T = 10$ K dont le diamètre angulaire est de 360" à 140 pc et dont la densité est uniforme et vaut $n(H_2) = 10^5$ cm^{-3}. Les températures d'excitation et les opacités des 7 transitions hyperfines de $j = 1-0$ sont présentées pour les abondances X(N_2H^+)=$3\,10^{-12}$, $3\,10^{-11}$ et $3\,10^{-10}$. Ces abondances correspondent respectivement à des densités de colonne, le long du diamètre de la sphère, de $2.2\,10^{11}$, $2.2\,10^{12}$ et $2.3\,10^{11}$ cm^{-2}. Pour ce modèle, le champ de vitesse correspond à un nuage en effondrement : la dépendance du champ de vitesse par rapport au rayon du nuage est linéaire et le gradient de vitesse adopté est de 0.1 km s^{-1} pc^{-1}.

L'effet introduit par le couplage radiatif entre les différentes régions du nuage est évident lorsque l'on considère le comportement des températures d'excitation. Pour une abondance X(N_2H^+) $= 3\,10^{-12}$ pour laquelle on se situe dans un cas optiquement mince, on constate que les températures d'excitation ne varient pas avec le rayon du nuage. En revanche, lorsque l'abondance augmente, on voit que d'une part, il apparaît une différenciation des températures d'excitation hyperfines (ce qui était attendu d'après les résultats de la modélisation LVG), et que d'autre part, celles–ci varient en fonction du rayon. Ces variations en fonction du rayon sont dues à des effets non–locaux : pour les lieux de la sphère correspondant à un rayon R qui est proche du rayon R_{max} du nuage, le champ de rayonnement moyen $\bar{J}$ est moins intense que dans la région centrale du nuage. En effet, en $R = 0$, le champ de rayonnement est augmenté par l'émission des molécules de l'ensemble du nuage qui provient alors de 4π stéradian. En revanche, lorsque $R = R_{max}$, l'angle solide dans lequel arrivent les photons émis par les molécules n'est que de 2π stéradian. Ceci entraîne que le "pompage radiatif" est plus efficace au centre du nuage que sur le bord, ce qui se traduit par une diminution des températures d'excitation avec le rayon.

Cette variation de la température d'excitation avec le rayon a des conséquences importantes sur l'émission observée dans les nuages. Sur la Figure 7.9, on voit que pour X(N_2H^+) $= 3\,10^{-10}$, les températures d'excitation connaissent des variations allant de 0.2 à 1.5 K entre le centre et le bord du nuage. L'importance de ces variations dépend de l'opacité des transitions : sur la Figure 7.9, on constate que les variations les plus importantes sont obtenues pour les transitions les plus optiquement épaisses, c.-à-d. $jF_1F = 123-012$, $112-012$ et $122-011$. Pour ces transitions, le pompage radiatif est plus efficace.

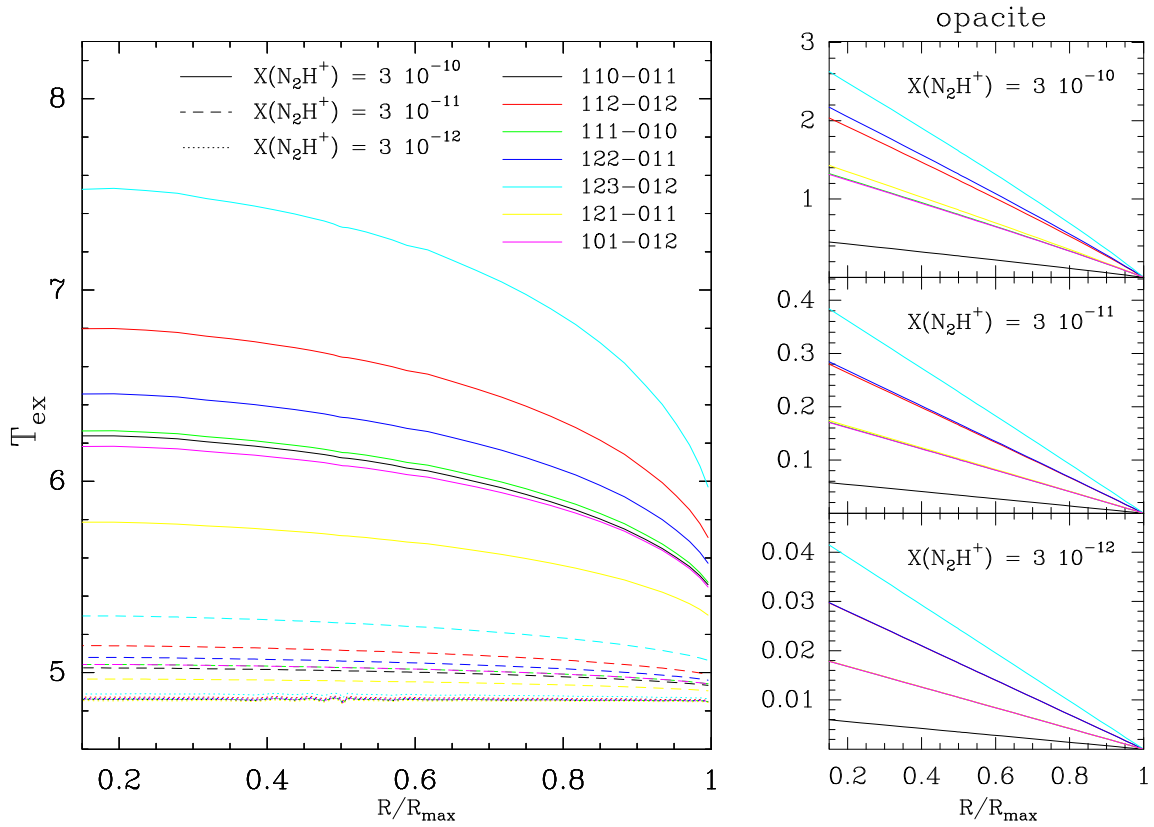


Figure 7.9 – *Températures d'excitation (figure de gauche) et opacités (3 panneaux de droite) des transitions hyperfines de $j = 1-0$ en fonction du rayon. Le diamètre angulaire du nuage est de 360" et celui–ci est situé à une distance de 140 pc. La température du gaz est $T = 10$ K, la densité est $n(H_2) = 10^5$ cm^{-3} et l'abondance de N_2H^+ est succesivement fixée à $X(N_2H^+)$=$3\,10^{-12}$, $3\,10^{-11}$ et $3\,10^{-10}$.*

Ceci a une conséquence importante sur le profil émergeant des transitions. Dès lors que l'opacité est suffisante, on obtient que l'émission est réduite par un effet d'auto–absorption induit par la diminution des températures d'excitation dans les régions externes du nuage. Cet effet va être ressenti différemment par les transitions hyperfines de $j = 1 - 0$ en raison des écarts d'opacité qui existent entre elles. Rappelons qu'entre la transition la plus optiquement mince, c.-à-d. $jF_1F = 110 - 011$, et la transition la plus optiquement épaisse, c.-à-d. $jF_1F = 123 - 012$, l'écart d'opacité est environ d'un facteur 7. Finalement, on verra par la suite que dans le cas des conditions typiques pour les nuages sombres, les transitions les plus optiquement épaisses, c.-à-d. depuis $F = 3$ et $F = 2$, sont influencées par cet effet d'auto–absorption alors que les transitions depuis $F = 1$ et $F = 0$ ne sont que très peu influencées.

7.3.2 Structure en densité

L'effet d'auto–absorption est renforcé lorsqu'il existe une structure en densité dans l'objet observé. Sur la Figure 7.10, est presenté le profil émergeant de la transition $j = 1 - 0$, pour la ligne de visée centrale, correspondant à un modèle où le nuage possède deux composantes en densité. Le *coeur*, la région la plus dense, est à une densité $n(\mathrm{H_2}) = 4\,10^5$ cm^{-3} et son diamètre angulaire est de 30". La densité de l'*enveloppe*, la région de plus faible densité, est $n(\mathrm{H_2}) = 4\,10^4$ cm^{-3} et son diamètre angulaire est de 90". Pour l'ensemble du nuage, l'abondance de $\mathrm{N_2H^+}$ est fixée à $\mathrm{X(N_2H^+)} = 8\,10^{-10}$ et la température à $T = 10$ K.

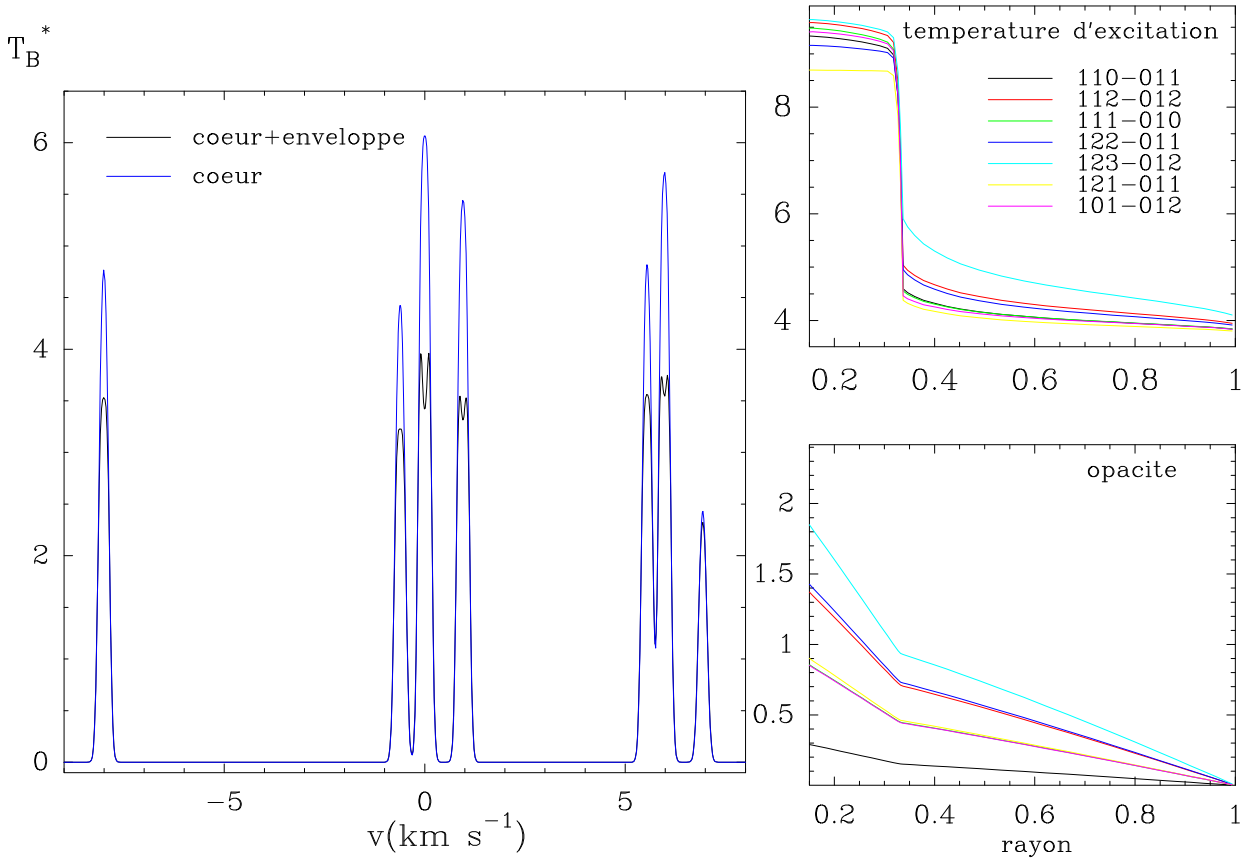


Figure 7.10 – *Profil émergeant pour la transition $j = 1 - 0$ (panneau de gauche) obtenu pour un coeur de densité uniforme (en bleu) et pour un nuage où le même coeur est entouré d'une enveloppe de plus faible densité (en noir). Les panneaux de droite présentent les températures d'excitation (en haut) et les opacités (en bas) des 7 transitions hyperfines de $j = 1 - 0$ pour la structure coeur+enveloppe.*

D'une part, on constate sur la Figure 7.10 que l'introduction de l'enveloppe a pour effet de réduire l'intensité, par effet d'auto–absorption, de l'ensemble des transitions en dehors de la transition $110 - 011$. On remarquera de plus que les températures d'excitation dans l'enveloppe sont influencées par la présence du coeur : les photons émis par le coeur excitent radiativement les molécules présentes dans l'enveloppe. On constate que, dans le cas présent, cet effet est surtout efficace pour la transition $123 - 012$ et que son influence diminue avec le rayon en raison de la dilution du rayonnement issu du coeur.

Jusqu'à présent, il a été discuté des caractéristiques de l'émission de N_2H^+ définies par les propriétés des nuages. Afin de pouvoir comparer les résultats d'une modélisation à des observations, il est de plus nécessaire de prendre en compte les propriétés du télescope ayant servi à effectuer ces observations (voir section 3.6). La résolution angulaire minimale qu'il est possible d'atteindre dépend à la fois de la longueur d'onde λ des observations et du diamètre D de la surface collectrice et est de l'ordre de λ/D. Donc, dans le domaine millimétrique, la résolution angulaire est typiquement de l'ordre de 10" ce qui est comparable aux dimensions des nuages moléculaires les plus fréquemment étudiés. Compte tenu de ce qui a été vu auparavant sur les variations du peuplement des molécules en fonction de la position dans la source, on voit que l'émission observée dépend de manière importante de la taille du lobe du télescope. Par la suite, nous discuterons d'observations de N_2H^+ obtenues avec le télescope de 30–m de Pico Veleta. Les propriétés de ce télescope aux fréquences des trois

$j \rightarrow j'$	$\nu_{jj'}$ (en GHz)	θ_{mb} (en ")	B_{eff}	F_{eff}	θ_{err} (en ")
1-0	93	27	0.76	0.95	350
2-1	186	13	0.59	0.90	220
3-2	279	9	0.42	0.88	160

Table 7.1 – *Propriétés du télescope de 30–m de Pico Veleta aux fréquences des trois premières transitions rotationnelles de N_2H^+ : θ_{mb} et θ_{err} sont les largeurs à mi–puissance du lobe principal et du premier lobe d'erreur et B_{eff} et F_{eff} sont respectivement l'efficacité du lobe primaire et l'efficacité vers l'avant. Les tailles des lobes d'erreur sont dérivées à partir des valeurs données par Greve et al. [19]*

premières transitions rotationnelles de N_2H^+ sont données dans la Table 7.1 et servent ici à effectuer la convolution du diagramme de rayonnement du télescope avec la distribution de températures de brillance du nuage.

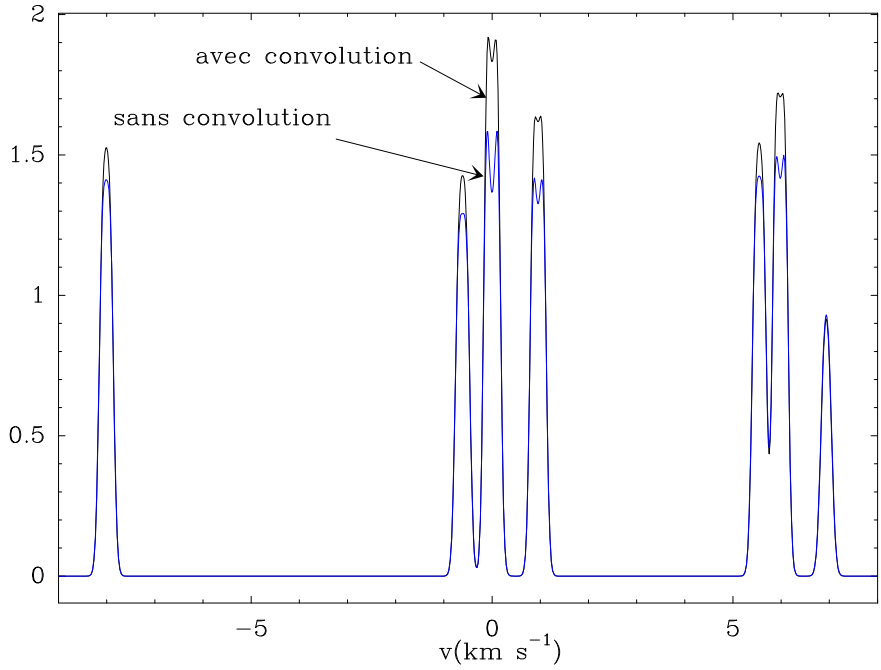


Figure 7.11 – *Spectre émergeant pour le modèle coeur+enveloppe correspondant à la Figure 7.10 dans le cas où l'on effectue la convolution avec le lobe du télescope (en noir). A titre comparatif, le spectre observé le long de la ligne de visée centrale est représenté (en bleu) et est mis à l'échelle afin que les intensités obtenues dans les deux cas pour la transition* $110 - 011$ *soient identiques.*

La Figure 7.11 compare le spectre de la transition $j = 1 - 0$ obtenu en considérant les propriétés du télescope de 30–m de Pico Veleta au profil, sans convolution, pour le modèle coeur+enveloppe précédent. L'intensité du second spectre est ajustée afin que les intensités de la transition $110 - 011$ soient identiques dans les deux cas. Les différences entre les intensités des composantes hyperfines proviennent à la fois de la structure en densité du nuage et du fait que le nuage est supposé sphérique. Dans ce dernier cas, on constate que les différentes directions angulaires couvertes par le lobe du télescope ne sont pas équivalentes : on a une opacité intégrée le long de la ligne de visée d'autant plus faible que le paramètre d'impact passe loin du centre de la sphère. Donc, pour les lignes de visée éloignées de $R = 0$, l'opacité est plus faible et rend l'influence de l'auto–absorption moins importante. On obtient donc, en effectuant la convolution avec le lobe du télescope, des rapports entre les transitions hyperfines plus proches de la limite optiquement mince que lorsque l'on ne

considère que la ligne de visée passant par le centre du nuage.

7.3.3 Influence des taux avec H_2

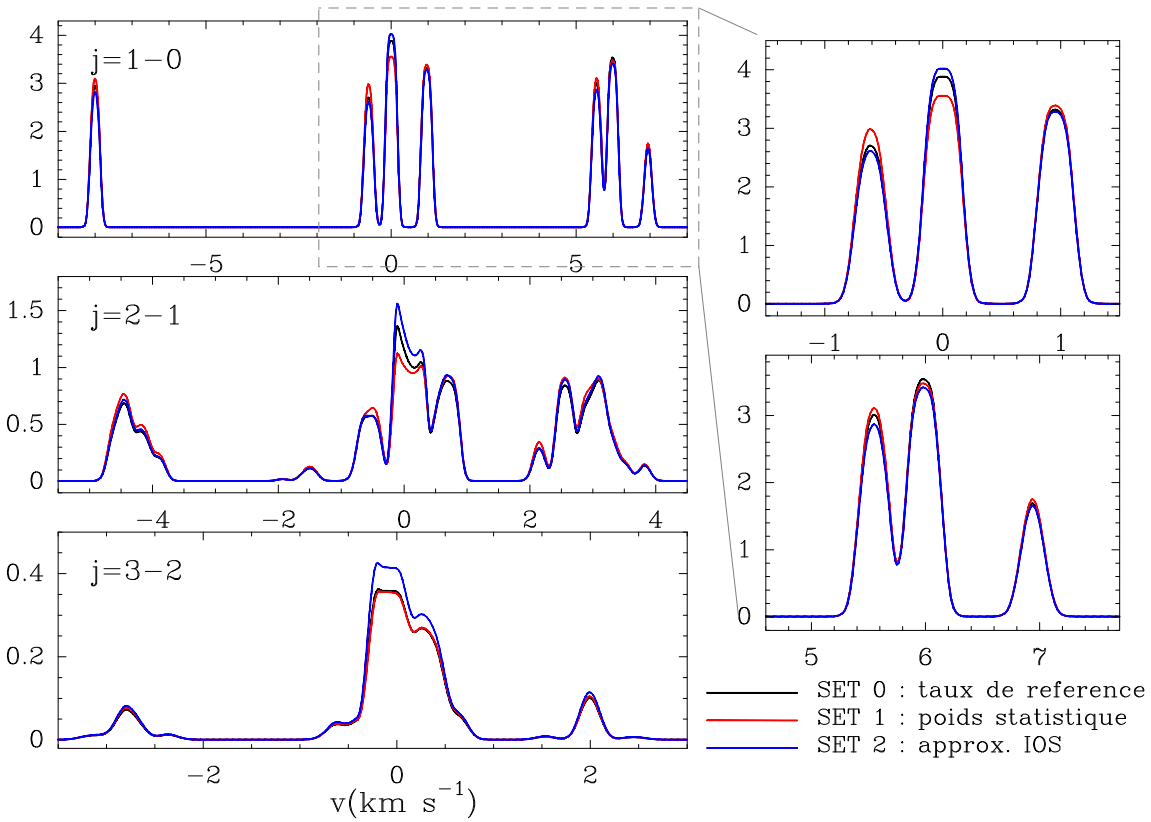


Figure 7.12 – *Profil émergeant des transitions $j = 1-0$, $2-1$ et $3-2$ (colonne de gauche) pour un nuage à $T = 10$ K, $n(H_2) = 2\,10^5$ cm^{-3} et X(N_2H^+) = $5\,10^{-10}$. Les calculs sont effectués avec les taux hyperfins obtenus par la méthode de recouplage (cf. section 6.1.2) et avec deux jeux de taux supplémentaires dérivés des taux rotationnels CC suivant : i) l'approximation IOS décrite à la section 6.1.2 ii) une loi de proportionnalité par rapport aux poids statistiques des niveaux d'arrivée. La colonne de droite correspond à un agrandissement des triplets de la transition $j = 1-0$.*

Dans les régions de formation d'étoile, la molécule la plus abondante et donc le partenaire principal de collision est H_2. Néanmoins, pour un grand nombre de molécules, les taux de collisions avec H_2 ne sont pas connus et ceux–ci sont alors estimés à partir des taux de collisions avec l'hélium : on suppose alors que les sections efficaces avec He et avec la symétrie para de H_2 dans son niveau fondamental sont identiques, ce qui revient à pondérer les taux avec He par le rapport des masses réduites des 2 systèmes collisionnels. Autrement dit, ceci revient à multiplier les taux avec He par un facteur ~ 1.4. Néanmoins, dans le cas de N_2H^+, cette hypothèse faite sur les sections efficaces est sans doute fausse. Pour cette molécule, il est courant de considérer l'ion iso–électronique HCO^+ pour lequel des taux avec He et H_2 sont disponibles [23]. On constate pour cette molécule que les sections efficaces avec H_2 sont environ un facteur $2-3$ plus importantes qu'avec He. Ceci est interprété comme étant une conséquence de la plus grande polarisabilité de H_2 comparé à He [23]. Donc, un effet similaire est attendu dans le cas de N_2H^+ pour les taux de collision.

Comme il est dit à la section 7.2.1, le principal effet introduit par la prise en compte des taux avec H_2 sera de diminuer les densités critiques des transitions rotationnelles et hyperfines. Donc,

en basant une analyse sur les taux calculés avec He, on tend à surestimer la densité de H_2 et/ou l'abondance de la molécule lors de la comparaison avec l'émission observée dans un nuage. De plus, on s'attend aussi à ce qu'en traitant les collisions avec H_2, on modifie les rapports entre les tenseurs $P^K_{jj'}$ d'ordres K différents (cf. section 6.1.2) ce qui se répercute sur les rapports entre les taux hyperfins associés à une même transition rotationnelle. Afin d'estimer l'influence de cet effet sur le profil émergeant de la transition $j = 1-0$, nous avons comparé les profils des transitions $j = 1-0$, $2-1$ et $3-2$ obtenus à partir des taux hyperfins "exacts", aux profils déterminés dans le cas où les taux hyperfins sont approximés à partir des taux rotationnels. La première approximation consiste à considérer que les taux hyperfins sont proportionnels aux poids statistiques des niveaux finaux de la transition et la seconde est l'approximation IOS présentée à la section 6.1.2.

La Figure 7.12 montre les profils émergeants pour ces trois jeux de taux de collision pour un nuage à $T = 10$ K, dont la densité est $n(H_2) = 2\,10^5$ cm^{-3} et l'abondance de N_2H^+ est $X(N_2H^+) = 5\,10^{-10}$. On constate que les intensités relatives des transitions hyperfines de $j = 1-0$ sont similaires et l'écart le plus important, de l'ordre de 10–20 %, est rencontré pour la transition $123-012$. Pour la transition $110-011$, les trois jeux de taux de collision donnent le même résultat. De plus, on notera que pour les taux IOS, l'intensité de la transition $j = 3-2$ est plus importante en comparaison des autres calculs. Ceci provient de la prépondérance accentuée des transitions telles que $\Delta F = \Delta F_1 = \Delta j$ qui entraîne un peuplement efficace des niveaux d'énergie élevée. Les températures d'excitation sont alors plus importantes avec les taux IOS ce qui réduit la figure d'auto–absorption vue dans la transition $j = 2-1$. Finalement, l'utilisation de taux calculés avec H_2 va amener à des variations similaires sur le profil émergeant de la transition $j = 1-0$ et l'effet principal sera alors de modifier le flux total associé aux transitions rotationnelles.

7.3.4 Anomalies d'intensité

Comme il a été remarqué par Caselli [8], les observations de la transition $j = 1-0$ de N_2H^+ ne sont en général pas cohérentes avec l'hypothèse d'une unique température d'excitation pour l'ensemble des transitions hyperfines. A partir de l'analyse des observations de cette transition dans un échantillon de 57 nuages, il est ressorti que dans la majorité des sources, l'intensité de la transition $jF_1F = 112-012$ tend à être sur-estimée dans un modèle où l'on suppose une température d'excitation unique, alors que celle de la transition $110-011$ est fortement sous–estimée (cf. Figure 2 de la référence [8]). De plus, il est noté que la largeur apparente de la transition $jF_1F = 110-011$ est généralement plus faible, d'un facteur ~ 1.3, par comparaison avec les largeurs des 6 autres transitions hyperfines. Plusieurs hypothèses sont alors invoquées afin d'expliquer ces *anomalies d'intensité* : un effet sélectif lié aux collisions entre niveaux hyperfins ou un effet introduit par les différences d'opacité des transitions.

Compte tenu de ce qui a été dit précédemment, il apparaît que les anomalies d'intensité peuvent être expliquées par les différences d'opacité entre les transitions hyperfines de $j = 1-0$. D'une part, comme il a été discuté dans les sections précédentes, l'excitation radiative qui est fonction de l'opacité est différente pour les transitions hyperfines de $j = 1-0$ ce qui amène à une différenciation des températures d'excitation. Cette différenciation est de plus fonction de la position dans le nuage et on trouve alors que les écarts dans les températures d'excitation sont d'autant plus importants que la transition est optiquement épaisse. Ceci a comme conséquence que les transitions depuis $F = 3$ ou $F = 2$ subissent des effets d'auto–absorption, alors que la transition $jF_1F = 110-011$ est inchangée. De plus, cet effet est accentué par la prise en compte de la structure en densité des sources observées. On notera de plus que les différences de largeurs apparentes observées pour les 7 transitions hyperfines et discutées plus haut, s'expliquent également par les différences d'opacité. La Table 7.2 présente les rapports des largeurs apparentes des transitions hyperfines de $j = 1-0$ par rapport à la largeur de la transition $110-011$, pour le modèle dont le profil émergeant est présenté sur la Figure 7.11. Les largeurs des transitions sont déterminées en ajustant un profil gaussien à

$u \to l$	$\Delta\nu_{ul}/\Delta\nu_{110-011}$	$u \to l$	$\Delta\nu_{ul}/\Delta\nu_{110-011}$
$112-012$	1.35	$123-012$	1.40
$111-010$	1.21	$121-011$	1.18
$122-011$	1.31	$101-012$	1.16

Table 7.2 – *Rapports des largeurs apparentes des transitions hyperfines de $j = 1-0$ et depuis $F \neq 0$ par rapport à la largeur de la transition $110-011$, déterminées pour le modèle présenté sur la Figure 7.11.*

chaque transition hyperfine. On constate que du fait de l'élargissement par opacité, les 6 transitions depuis $F \neq 0$ ont des largeurs plus importantes que celle de la transition $110-011$, et que pour ce modèle particulier, la moyenne des rapports vaut 1.3.

7.4 Observations

Au cours des dernières décennies, les progrès importants des moyens d'observations dans les domaines infra–rouge, sub–millimétrique et millimétrique ont permis une étude approfondie des régions de formation d'étoile. Ceci a amené à une description des stades précédant la formation des proto–étoiles à travers une séquence évolutive, où chaque étape de la formation est caractérisée par les propriétés morphologiques, dynamiques et chimiques des nuages proto–stellaires (voir p. ex. [1])

Plus particulièrement, la mesure de l'émission et de l'absorption par les poussières ont permis de montrer que, globalement, les profils de densité des nuages sont cohérents avec une région interne de densité uniforme entourée d'une enveloppe où la densité décroît suivant une loi de puissance. Ce type de profil en densité est souvent utilisé comme base de travail dans les études visant à contraindre les abondances moléculaires [26]. De plus, à partir de l'observation des transitions d'inversion de NH_3, il est possible de contraindre avec une bonne précision la température de ces régions, et il a été trouvé que celles–ci sont bien décrites en adoptant une température constante, avec des variations de l'ordre de quelques Kelvins [7; 26].

Ce type d'étude est important dans la compréhension des processus physiques qui gouvernent l'effondrement. En effet, à l'heure actuelle, il est difficile de rendre compte des temps caractéristiques liés à l'effondrement des nuages, les durées de vie des nuages proto–stellaires prédites par les modèles théoriques étant bien inférieures aux durées déduites des observations via l'étude du taux de formation d'étoiles. Il reste donc à éclaircir l'origine du ralentissement de l'effondrement et, notamment, l'importance prise par la turbulence et le support magnétique [1]. De plus, les études théoriques montrent que les conditions initiales affectent de manière significative le déroulement de l'effondrement. En particulier, des modélisations dépendantes du temps, où l'on traite à la fois la dynamique de l'effondrement et la chimie, ont montré que certaines molécules peuvent être utilisées afin de caractériser le stade d'évolution dans lequel se trouve le nuage. Ces études prédisent aussi que l'enrichissement en deutérium pour les molécules croît avec le temps, avant la formation d'une proto–étoile, et que cet enrichissement peut être considérable (jusqu'à un facteur 10^{4-5} pour les espèces simplement deutérées) par comparaison avec l'abondance cosmologique $D/H \sim 10^{-5}$ [25]

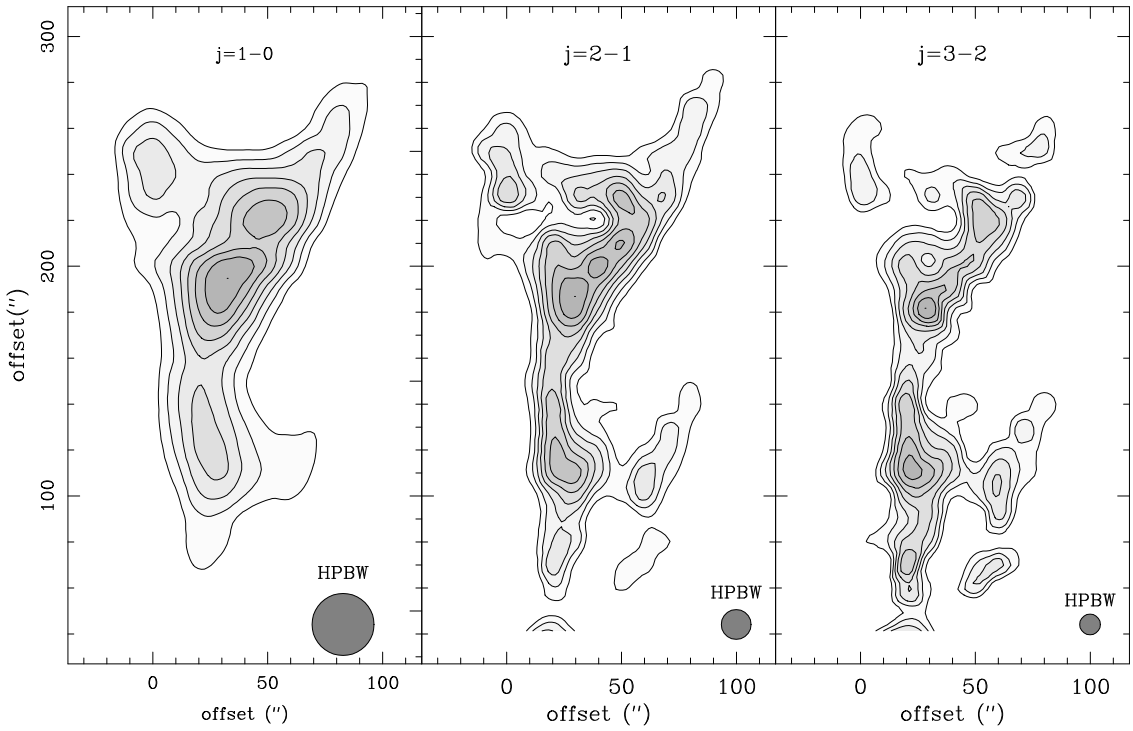
Dans la suite, nous présentons des observations de N_2H^+ et N_2D^+ pour un échantillon de nuages froids.

7.4.1 Observations de N_2H^+

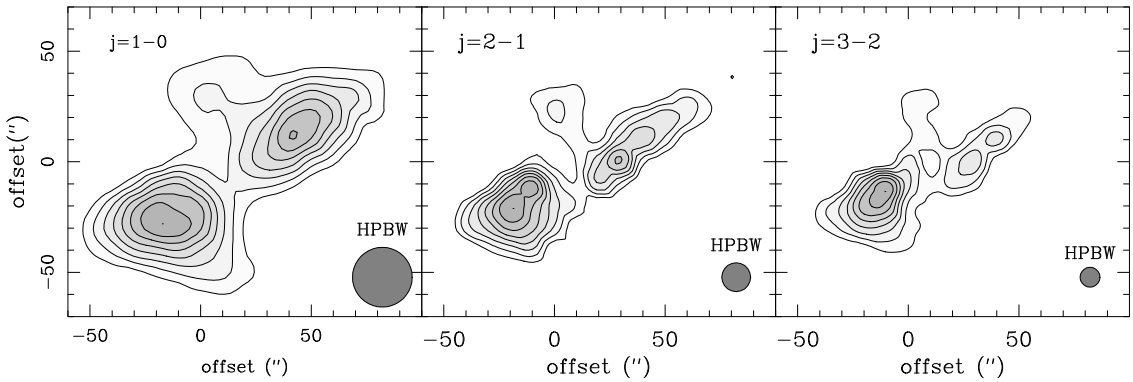
Les données de N_2H^+ et de N_2D^+ ont été obtenues durant plusieurs sets d'observations (Juillet 2000 et Janvier 2005) et l'analyse présentée dans la suite fait usage des données de N_2D^+ rapportées par Tiné [28]. Les détails concernant les observations et la calibration des observations sont discutés

en Annexe G.4. La Table 7.3 donne les coordonnées des positions observées ainsi que les distances estimées des sources.

Lieux de formation d'étoiles massives



(a) Orion Irc2



(b) Cepheus A

Figure 7.13 – *Cartes de l'intensité intégrée des transitions $j = 1-0$, $2-1$ et $3-2$ de N_2H^+ pour (a) une position proche de Irc2 dans Orion et (b) dans Cepheus A. Les lobes d'erreur pour chacune des transitions sont indiqués en bas à droite de chaque carte et les positions de référence des observations sont données dans la Table 7.3*

La Figure 7.13 présente les cartes d'intensités intégrées des transitions $j = 1-0$, $2-1$ et $3-2$ obtenues dans Orion et dans Cepheus. Ces nuages sont des lieux de formation d'étoiles massives et la température de ces régions est typiquement de l'ordre de $100-200$ K. En considérant ces cartes,

il est tout d'abord important de se rappeler qu'elles ne sont pas obtenues avec la même résolution angulaire (cf. section 7.3.2). Néanmoins, malgré les différences de résolution, on voit que les régions tracées par les 3 transitions de N_2H^+ ne sont pas coïncidentes. Ceci est surtout visible dans Orion où l'on observe une absence d'émission en $j = 1 - 0$ pour les positions proches de Irc2 (position (0", 0")) alors que les transitions $j = 2 - 1$ et $j = 3 - 2$ sont observées. Cette décroissance de l'émission de la transition $j = 1-0$ de N_2H^+ près de Irc2 a auparavant été observée par Turner [30]. Ceci provient de la structure en densité et en abondance ainsi que des variations de température dans les sources. Dans le cadre de cette thèse, une analyse quantitative de l'émission observée dans ces objets n'a pas pu être réalisée faute de temps. Ceci est donc envisagé comme une suite possible de ce travail ...

Nuages sombres

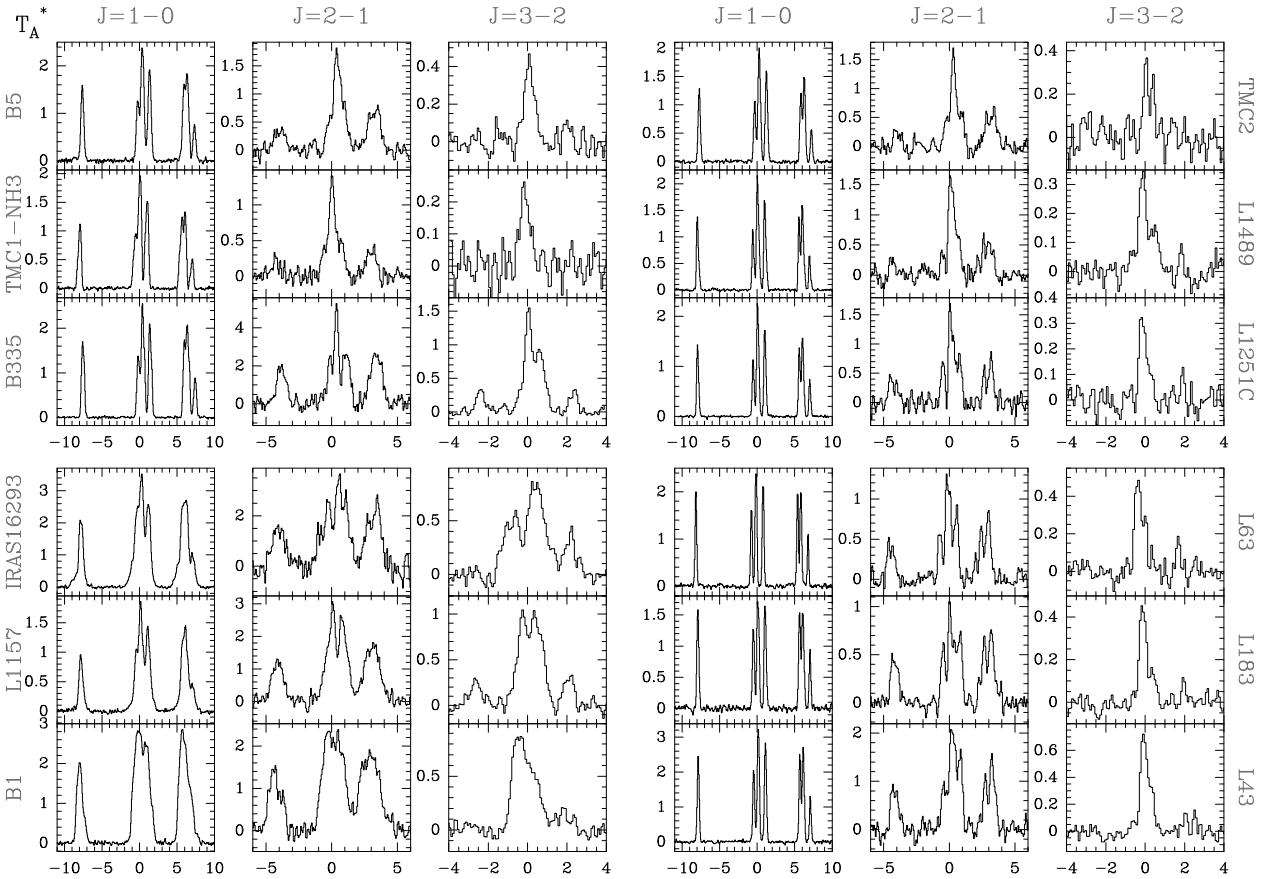


Figure 7.14 – *Observations des transitions $j = 1 - 0$, $2 - 1$ et $3 - 2$ de N_2H^+ dans un échantillon de 12 nuages sombres.*

La Figure 7.14 présente les spectres des transitions $j = 1 - 0$, $2 - 1$ et $3 - 2$ de N_2H^+ observés dans un échantillon de 14 nuages sombres. On remarquera sur cette figure que l'on peut distinguer deux classes d'objets par rapport à leur émission : d'une part, les sources TMC2, L1489, L1251C, L63, L183, L43, B5 et TMC1 ont pour principale caractéristique que les largeurs intrinsèques des transitions individuelles de $j = 1-0$ sont faibles. Ceci implique que le milieu à l'origine de l'émission est à la fois froid et peu turbulent. De plus, les profils spectraux des trois transitions observées sont similaires pour toutes ces sources.

En revanche, les sources IRAS16293, B1 et L1157 présentent la caractéristique que les transitions

du triplet central de $j = 1-0$ ne sont pas discernables et l'émission vue dans B335 a la particularité que la transition $j = 3-2$ est "anormalement" intense. Ces caractéristiques peuvent avoir plusieurs origines : la température, la turbulence ou l'existence de gradients de vitesse. On peut également envisager qu'il y ait plusieurs objets à différents V_{LSR} sur la même ligne de visée. L'analyse de l'émission en provenance de ces sources est donc rendue plus complexe car il n'est à priori pas possible de discriminer entre ces différentes origines pour expliquer la largeur intrinsèque des transitions.

Dans la suite, l'analyse portera sur le premier groupe de sources, c.-à-d. les nuages froids et peu turbulents.

Source	α(J2000)	δ(J2000)	D(pc)
B1	03 33 21.2	31 07 39.2	200
L1489	04 04 49.0	26 18 42	140
L1498	04 10 51.4	25 09 58	140
TMC2	04 32 46.8	24 25 35	140
TMC1(NH_3)	04 41 21.3	25 48 07	140
L1517B	04 55 18.8	30 38 04	140
Orion IRc2	05 35 14.5	-5 22 30.2	450
L183(C)	15 54 08.7	-02 52 07	110
L183(N)	15 54 09.2	-02 49 39	110
IRAS16293	16 32 22.7	-24 28 33.1	120
L43	16 34 35.0	-15 46 36	160
L63	16 50 15.5	-18 06 26	160
B335	19 37 00.9	7 34 10.0	250
L1157	20 39 06.2	68 02 15.9	440
L1251C	22 35 53.6	75 18 55	200
Cepheus A	22 56 18.1	62 01 46.4	725

Table 7.3 – *Coordonnées et distances des sources observées pour N_2H^+. Pour la majorité des sources, les observations ont été faites à une unique position correspondant au maximum des cartes en émission de N_2H^+ [9; 26]. Pour Orion et Cepheus A, les sources ont été cartographiées et les coordonnées de la table indiquent la position de référence.*

7.4.2 N_2D^+ : observations et modélisation

Observations

En plus des observations de N_2H^+, l'isotopologue deutéré N_2D^+ a été observé dans certaines sources via les transitions $j = 1-0$, $2-1$ et $3-2$. Les observations ont été faites, comme pour N_2H^+, au télescope de 30–m de Pico Veleta et les propriétés du télescope à ces fréquences sont données dans la Table 7.4. Les détails concernant ces observations sont donnés dans l'Annexe G.4.

$j \rightarrow j'$	$\nu_{jj'}$ (en GHz)	θ_{mb} (en ")	B_{eff}	$F_{textiteff}$	θ_{err} (en ")
1-0	77	32	0.79	0.95	350
2-1	154	17	0.69	0.90	220
3-2	231	10.5	0.52	0.88	160

Table 7.4 – *Propriétés du télescope de 30–m de Pico Veleta aux fréquences des trois premières transitions rotationnelles de N_2D^+ : θ_{mb} et θ_{err} sont les largeurs à mi–puissance du lobe principal et du premier lobe d'erreur et B_{eff} et F_{eff} sont respectivement l'efficacité du lobe primaire et l'efficacité vers l'avant. Les tailles des lobes d'erreur sont obtenues à partir des valeurs données par Greve et al. [19]*

Modélisation

Les fréquences des transitions hyperfines de N_2D^+, ainsi que les forces de raie, sont calculées à partir de la même méthode que pour N_2H^+ (cf. section 5.1) et nous utilisons les constantes rotationnelles et hyperfines déterminées par Dore [13]. Pour le moment dipolaire de N_2D^+, il n'existe aucune valeur expérimentale disponible. Nous supposons donc que celui–ci est identique à celui de l'isotope principal, c.-à-d. $\mu = 3.4$ D, pour obtenir les coefficients d'Einstein. Les taux de collisions utilisés sont ceux de N_2H^+ : nous utilisons les taux en désexcitation pondérés par les rapports de masse réduite des systèmes collisionnels. La correction apportée est faible : $\mu(N_2H^+ - He)/\mu(N_2D^+ - He) = 0.996$. Les taux en excitation sont ensuite obtenus via les relations de bilan détaillé ce qui entraîne des écarts importants sur les taux en excitation des deux isotopologues en raison de leurs constantes de rotation respectives. Les taux de collisions ainsi obtenus sont approximatifs (cf. Annexe G.4) et leur validité par rapport à un calcul de collision exact est estimée autour de $10 - 30\%$.

La Figure 7.15 présente les températures d'excitation, les opacités et les températures de brillance des transitions rotationnelles $j = 1-0$, $2-1$ et $3-2$ de N_2H^+ et N_2D^+, ainsi que celles de HCO^+, $H^{13}CO^+$ et DCO^+, obtenus dans l'approximation LVG. Pour l'ensemble des espèces moléculaires, la densité de colonne est fixée à 10^{12} cm^{-2} / (km s^{-1} pc^{-1}). Comme souligné précédemment, une détermination correcte des opacités nécessite de prendre en compte la structure hyperfine de la molécule. Donc, dans le cas de N_2H^+ et N_2D^+ les opacités des transitions rotationnelles sont obtenues par sommation des opacités des transitions hyperfines et les températures d'excitation sont déterminées à partir de la relation 7.16 . Compte tenu de l'approximation faite pour obtenir les taux de collisions des isotopologues, les différences obtenues pour les opacités et les températures d'excitation découlent des structures énergétiques des molécules. En se basant sur la discussion portant sur l'influence des taux de collisions (cf. section 7.2.1), on voit que le comportement relatif des isotopologues peut être expliqué en faisant intervenir la notion de densité critique.

Dans le cas de N_2D^+, les fréquences des transitions rotationnelles sont inférieures à celles de N_2H^+ d'un facteur $B(N_2H^+)/B(N_2D^+) = 1.21$. Ceci a comme conséquence directe que les coefficients d'Einstein $A_{jj'}$ ($\propto \nu^3_{jj'}$) de N_2D^+ sont plus faibles que pour N_2H^+ d'un facteur ~ 1.8. Donc, si l'on suppose que les taux de collisions en désexcitation sont identiques pour les différents isotopologues, ceci se traduit par des densités critiques plus faibles du même facteur pour N_2D^+, par comparaison avec N_2H^+. Cette dernière hypothèse a été testée en calculant les constantes de vitesse de collision de N_2D^+ pour les transitions entre niveaux rotationnels (cf. Annexe G.4) et on constate sur la table en annexe de l'Annexe G.4 que les taux rotationnels en désexcitation de N_2D^+ et N_2H^+ diffèrent de moins de 20%, pour la gamme de température 10–30 K. Donc, dans le cas de N_2D^+, le peuplement des niveaux d'énergie élevée est plus efficace que pour N_2H^+ en raison des plus faibles coefficients d'Einstein et de taux en excitation plus importants. Donc, en raisonnant sur les densités critiques, on s'attend à obtenir une thermalisation plus rapide, en fonction de la densité de H_2, pour N_2D^+ par rapport à N_2H^+ (autrement dit, on s'attendrait à ce que les opacités et températures d'excitation de N_2D^+ puissent être obtenues à partir de celles de N_2H^+ en décalant ces dernières vers les basses densités). Néanmoins, on constate que pour N_2D^+, nous n'obtenons ce comportement que pour la transition $j = 1 - 0$: on voit par exemple que la température d'excitation de N_2D^+, pour la transition $j = 3 - 2$, est toujours inférieure à celle de N_2H^+, quelle que soit la densité de H_2. Ce comportement "atypique" provient de la manière dont sont obtenues les températures d'excitation rotationnelles pour ces deux molécules, à partir de celles concernant la structure hyperfine.

On considère donc le cas des isotopologues de HCO^+ pour lesquels on ne prend en compte que les structures rotationnelles (pour DCO^+, il existe une structure hyperfine liée au deutérium qui a récemment été observée par Caselli [10]). Les isotopologues de HCO^+ ont des moments d'inerties plus importants que HCO^+, ce qui donne pour ces molécules de plus faibles constantes de rotation. L'effet est marqué pour DCO^+ et est assez faible pour $H^{13}CO^+$. Comme précédemment, on voit

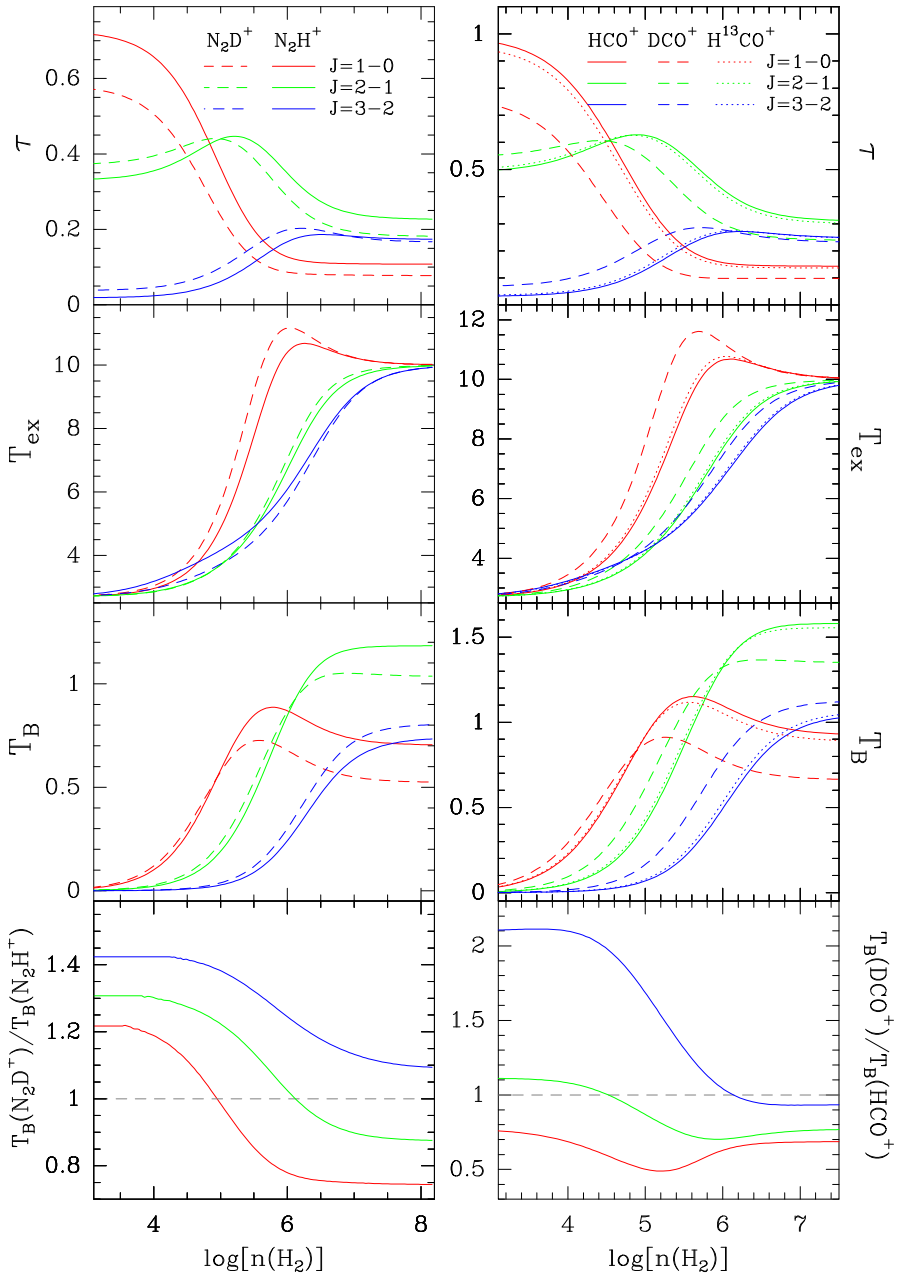


Figure 7.15 – *Températures d'excitation, opacités et températures de brillance pour différents isotopologues de N_2H^+ et HCO^+. Ces différentes quantités sont obtenues à une température $T = 10$ K et les variations sont considérées par rapport à $n(H_2)$.*

donc que pour les isotopologues de HCO^+, les fréquences de transitions sont plus faibles ce qui se répercute sur les densités critiques. Finalement, sur la Figure 7.15, on constate que l'on obtient bien, dans ce cas, le comportement attendu par la considération des densités critiques.

Notons de plus que les rapports d'intensité $T_B^*(DCO^+)/T_B^*(HCO^+)$ et $T_B^*(N_2D^+)/T_B^*(N_2H^+)$ dépendent de la densité de H_2, pour $10^4 < n(H_2) < 10^6$ cm^{-3}. Sur la Figure 7.15 (ligne du bas), on voit que ces rapports sont proches de l'unité. Ceci provient du fait que les calculs ont été effectués pour des densités de colonne identiques pour les différents isotopologues. Pour les conditions présentes dans les sources astrophysiques, les abondances des isotopologues "rares" (c.-à-d. N_2D^+ ou

DCO^+ dans le cas présent) sont généralement inférieures à celles des isotopologues principaux. Dans ce cas, on voit que si l'on se place dans le cas optiquement mince, le rapport des températures de brillance sera identique à celui des densités de colonne. Autrement dit, un calcul où l'on aurait utilisé des densités de colonne différentes pour les isotopologues aurait entraîné un décalage par rapport à la valeur $T_B^*(princ.)/T_B^*(rare) = 1$ des courbes de la Figure 7.15 mais le comportement relatif entre les différentes transitions et en fonction de la densité serait similaire. Donc, la dépendance à la densité de H_2 observée pour les rapports montre que ceux–ci permettent d'obtenir une estimation précise de la densité du milieu d'où émerge le rayonnement.

7.4.3 Paramètres de la modélisation des nuages

L'émission et l'absorption dues aux poussières permet de déterminer de manière précise les variations de densité de colonne de matière dans les nuages moléculaires. Le diagnostic est fiable dans la mesure où la poussière est optiquement mince dans les domaines sub–millimétrique et millimétrique ce qui implique que l'absorption due aux poussières est directement proportionnelle à la densité de colonne de poussière (on suppose en général un rapport constant de la masse de gaz sur la masse de poussière). L'analyse de l'émission est en général plus délicate du fait qu'elle dépend de la température de surface des grains de poussière. De plus, l'émission et l'absorption dépendent à la fois de la morphologie et de la composition des grains : la nature encore mal connue des grains du MIS entraîne qu'il existe une incertitude sur les coefficients d'émissivité et d'absorption à adopter lors de la modélisation. Donc, les observations en continuum permettent de bien contraindre les variations relatives de densité de colonne dans une source bien qu'il existe une certaine incertitude sur la détermination des quantités absolues [21].

Par l'intermédiaire de ce type d'observations [31; 32], il a été montré que la structure en densité des nuages froids est proche de celle d'une sphère de Bonnor–Ebert, c.-à-d. à celle d'un nuage gravitationnellement lié où la pression thermique du gaz contrebalance les forces gravitationnelles. On obtient alors que la densité est constante dans la région centrale (correspondant typiquement à des rayons de l'ordre de 1000 UA) et, au delà, qu'elle décroît comme r^{-p} avec $p = 2 - 2.5$. Ce type de variations, prédit théoriquement, correspond à celui déduit des observations pour les distances $r < 0.1$ pc . Dans la modélisation des sources présentée par la suite, nous utilisons un profil de densité de H_2 défini par :

$$\begin{aligned} n(r) &= n_0 && \text{si} \quad r < r_0 \\ n(r) &= n_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^2 && \text{si} \quad r > r_0 \end{aligned} \tag{7.23}$$

où n_0 est la *densité centrale* et r_0 le *rayon de cassure*, et pour chaque source, nous déterminons ces deux quantités. Dans le cas de L1517B, nous utilisons de plus un second profil de densité qui est celui utilisé par Tafalla [26]. Ceci permet de tester la sensibilité des observations à la forme exacte du profil de densité des nuages.

La plupart des sources pour lesquelles nous avons effectué des observations l'ont été à une unique position dans le nuage, correspondant aux maxima d'intensité de N_2H^+ [9]. A partir de cette unique position, il n'est pas possible de contraindre de manière précise les valeurs de n_0 et r_0. Donc, dans la modélisation, nous utilisons de plus les profils d'intensité intégrée de la transition $j = 1 - 0$, donnés en fonction de la position dans la source et déterminés par Caselli [9], Tafalla [26] et Crapsi [11]. Cette information est disponible pour 6 des nuages pour lesquels nous avons modélisé l'émission de N_2H^+, c.-à-d. L63, L43, L1489, L1498, L1517B et TMC–2, ce qui nous permet de contraindre la distribution spatiale de la densité volumique de N_2H^+. Pour le pic C de L183, nous disposons de cartes pour les transitions $j = 1 - 0$ et $j = 2 - 1$ de N_2D^+ ce qui contraint le comportement radial. En revanche, pour les autres sources modélisées, c.-à-d. TMC1–NH_3, L1251C et le pic N de

L183, nous ne disposons pas de données concernant le comportement radial de l'intensité. L'unique information alors disponible et fournie par Caselli [9] est le rayon à mi–puissance $R_{1/2}$ de la carte de la transition $j = 1 - 0$, donné par :

$$\int_0^{R_{1/2}} \int_\nu T_A^*(r)\,\mathrm{d}\nu\,\mathrm{d}r = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \int_\nu T_A^*(r)\,\mathrm{d}\nu\,\mathrm{d}r \tag{7.24}$$

Pour certaines sources, nous avons inclu un champ de vitesse afin de reproduire le profil central de la transition $j = 2-1$. Les profils de vitesse consistent à adopter une vitesse $v \propto r$ correspondant au fait que les nuages sont en effondrement, à l'exception de L1517B. Malgré l'inclusion de ce champ de vitesse, nous observons un décalage en fréquence des V_{LSR} associés à chacune des transitions, entre les observations et les modèles. La Table 2 de l'Annexe G.4 présente les V_{LSR} obtenus pour la transition $j = 1 - 0$, les corrections déterminées pour les autres transitions et les gradients de vitesse obtenus pour chacune des sources. Pour l'ensemble des sources, nous obtenons que les V_{LSR} des transitions $j = 2 - 1$ et $j = 3 - 2$ sont $\sim$ 30 m s^{-1} plus grands que celui déterminé pour la transition $j = 1 - 0$. Cet effet peut être dû à la description du champ de vitesse : les densités critiques des transitions $j = 3-2$ et $j = 2-1$ sont plus élevées que celle de la transition $j = 1-0$ et les résolutions angulaires des observations aux fréquences de ces transitions sont différentes. Donc, l'émission observée pour la transition $j = 1 - 0$ va provenir d'une région plus étendue dans le nuage que celle des deux autres transitions. La différence obtenue sur les V_{LSR} peut être due au fait que la vitesse relative des régions externes du nuage, par rapport à l'observateur, est moins importante que celle des régions internes. Ceci serait compatible avec le cas où l'on aurait un coeur en effondrement et une enveloppe statique. Néanmoins, les écarts observés sur les V_{LSR}, soit 20 et 30 kHz pour les transitions $j = 2 - 1$ et $j = 3 - 2$, sont dans la limite de la détermination expérimentale des fréquences de transition de N_2H^+ [5]. Donc, les paramètres des modèles sont limités par la précision expérimentale des fréquences.

7.4.4 Incertitude sur les paramètres de la modélisation

Les sources d'erreurs introduites dans la modélisation ont plusieurs origines. Tout d'abord, le modèle utilisé consiste en un nuage sphérique à 1D. Ce choix se justifie en partie par le manque de résolution angulaire des observations pour lesquelles les structures plus petites que $\sim$ 10" sont non résolues. Avec cette résolution, les nuages semblent être ellipsoïdaux : en considérant une carte de l'émission intégrée pour une molécule donnée, on observe que les iso–contours en intensité peuvent être globalement approximés par des ellipses concentriques. Il est courant de mesurer la non–sphéricité des objets en introduisant le *rapport d'aspect* donné par $e = r_a/r_b$ où r_a et r_b sont respectivement le grand axe et le petit axe de l'ellipse correspondant à l'iso–contour qui inclut la moitié du flux émis par le nuage. Le modèle à symétrie sphérique sera donc d'autant moins adapté que la valeur de e est élevée.

Une autre source d'erreur provient des données de physique moléculaire. Comme dit précédemment, le partenaire principal de collision dans les nuages proto–stellaire est H_2. Or, les taux utilisés dans le cas présent sont calculés avec He et, par analogie avec le cas de HCO^+, on s'attend à ce que les taux avec H_2 puissent être supérieurs d'un facteur 2 (cf. section 7.3.3). Dans le cas de L1517B, l'erreur introduite par cette incertitude sur les taux est discutée (cf. Annexe G.4), en comparant les résultats actuels à ceux obtenus par Tafalla [26] à partir des taux de HCO^+ - H_2.

Finalement, des sources d'erreur supplémentaires proviennent, d'une part, du fait que l'on ne prenne pas en compte le recouvrement en fréquence entre les différentes transitions hyperfines

(cf. section 7.1.1) et d'autre part, de la calibration des données observationnelles (cf. Annexe G.4) et notamment de celles concernant l'antenne de 14–m du FCRAO, discutée dans la suite.

Incertitude sur les paramètres de la modélisation : antenne du FCRAO

Les données rapportées par Caselli [9] ont été obtenues avec l'antenne de 14–m du FCRAO pour laquelle le lobe à mi–puissance à 91 GHz est $\theta_{mb} = 54$" et l'efficacité du lobe primaire est $B_{eff} = 0.51$. La faible valeur de B_{eff} indique qu'une contribution importante de l'intensité provient des lobes d'erreur. Cependant, pour cette antenne il n'existe pas de mesures donnant la taille du premier lobe d'erreur et nous supposons donc que celui–ci est de 180". Comme il a été dit précédemment, le profil radial dépend fortement des données obtenues avec cette antenne.

	r_0	n_0	r_1	T_1	X_1	r_2	T_2	X_2	r_3	T_3	X_3	M(r<2')	N(N_2H^+)
L63 ($\theta_{err} = 180$")	23	7.2	20	8	1.4	45	8	0.4	150	15	0.4	13.4	15.48
L63 ($\theta_{err} = 0$")	27	7.0	27	7	0.8	50	10	0.5	180	15	0.5	17.5	15.58

Table 7.5 – *Paramètres obtenus pour L63 en considérant pour l'antenne du FCRAO un lobe d'erreur $\theta_{err} = 180$" (1ère ligne) ou sans inclure de lobe d'erreur (2ème ligne). Le profil de densité est décrit par les paramètres n_0 (donné comme multiple de 10^5 cm^{-3}) et r_0 (en seconde d'arc) (cf. eq. 7.24) et la source est divisée en 3 régions : la $i^{ème}$ région correspond aux rayons r tels que $r_{i-1} < r < ri$ où la température est T_i et l'abondance de N_2H^+ est X_i. Les rayons sont donnés en seconde d'arc, les températures en Kelvin et les abondances sont multiples de 10^{-10}. Pour les deux modèles, la masse de gaz comprise dans un rayon de 2' est donnée en $M_\odot$ ainsi que la densité de colonne de N_2H^+ (en unité de 10^{12} cm^{-2}).*

L'erreur introduite par l'incertitude concernant B_{eff} est estimée en considérant le modèle obtenu pour L63 dont les paramètres sont donnés dans la Table 7.5 (1ère ligne). La Figure 7.16 montre le profil radial de la transition $j = 1 - 0$, vu par l'antenne du FCRAO pour laquelle on considère plusieurs valeurs de la taille θ_{err} du lobe d'erreur. En effectuant la convolution avec $\theta_{err} = 90$", l'intensité est modifiée de $\sim +30\%$ et, avec $\theta_{err} = 360$", de $\sim -15\%$ par rapport au choix $\theta_{err} = 180$". Enfin, si l'on n'inclut pas le lobe d'erreur (cas indexé $\theta_{err} = 0$"), on obtient, après la convolution, la température de lobe principal T_{mb}, reliée à la température d'antenne par : $T_A^* = B_{eff}/F_{eff} T_{mb}$. Dans ce cas, l'écart par rapport au choix $\theta_{err} = 180$" est de $\sim -20\%$.

L'erreur introduite sur les paramètres de la modélisation est estimée en déterminant les paramètres permettant de reproduire à la fois les observations des transitions $j = 1 - 0$, $2 - 1$ et $3 - 2$ de la position centrale et le profil radial de la transition $j = 1 - 0$, obtenu dans le cas où l'on ne considère pas le lobe d'erreur de l'antenne du FCRAO. Les paramètres de ce modèle sont donnés à la 2ème ligne de la Table 7.5 et les résultats des deux modélisations présentés sur la Figure 7.17 et la Figure 7.18. Tout d'abord, on constate que pour ces deux modèles, il est possible d'obtenir des résultats compatibles avec les données observationnelles et que dans les deux cas, les densités de colonne de N_2H^+ sont similaires. Ensuite, on voit sur la Figure 7.16 que lorsqu'on ne considère pas le lobe d'erreur, le flux provenant de la région $\theta_{mb} \lesssim r \lesssim \theta_{err}$ n'est pas pris en compte et l'on sous–estime alors le flux en provenance de la source. On voit qu'au niveau des paramètres de la modélisation (cf. Table 7.5), il est possible de compenser cette "perte" de flux en augmentant la valeur de r_0 et en diminuant celle de n_0. Cette modification du profil de densité entraîne une réévaluation de l'abondance de N_2H^+ dans la région centrale permettant de conserver la même valeur pour la densité de colonne de N_2H^+. Dans les régions externes, il est nécessaire dans ce cas d'augmenter l'abondance ce qui permet d'augmenter le flux pour les grands paramètres d'impact.

Finalement, la méconnaissance de la taille du lobe d'erreur du FCRAO ajoute aux paramètres des modèles une incertitude de l'ordre de 5-10" sur la valeur de r_0 et de $\sim$ qq 10% sur n_0. L'erreur faite sur l'estimation de l'abondance est d'un facteur 2. En revanche, la densité de colonne de N_2H^+

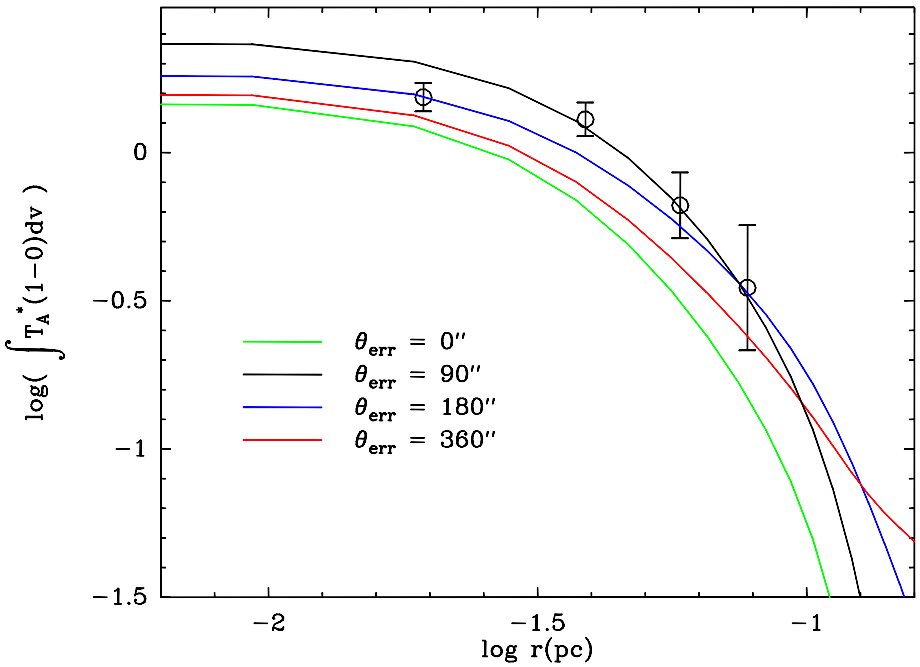


Figure 7.16 – *Profil radial de l'intensité de la transition $j = 1 - 0$ pour le modèle de L63 dont les paramètres sont donnés en 1ère ligne de la Table 7.5. Le calcul de l'intensité de la transition $j = 1 - 0$ est effectué en supposant plusieurs tailles pour le lobe d'erreur de l'antenne de 14–m du FCRAO.*

est bien contrainte par les observations faites à l'IRAM et l'incertitude sur le lobe du FCRAO n'ajoute aucune erreur supplémentaire sur son estimation.

7.4.5 Résultats

Les détails concernant les sources individuelles sont présentés en Annexe G.4. En particulier, il y est discuté de la comparaison entre les densités de H_2 déduites dans le cas présent et de celles obtenues lors de l'observation d'autres molécules et/ou de l'analyse du continuum dû aux poussières. Les paramètres décrivant les nuages et issus de la modélisation sont donnés dans la Table 7.6

Comparaison avec les résultats LVG : cas de L1517B

A la section 7.2.5, la densité de H_2 et la densité de colonne de N_2H^+ ont été estimées à partir d'une analyse LVG visant à reproduire les rapports d'intensité des transitions hyperfines de $j = 1 - 0$. De cette analyse, il est ressorti que la densité moyenne de H_2 dans L1517B est : $4\,10^4 < n(H_2) < 10^5$ cm^{-3} et que la colonne densité est $3\,10^{12} < N(N_2H^+) < 2\,10^{13}$ cm^{-2}. Pour ces paramètres, l'approximation LVG donne une opacité totale $10 < \tau(1-0) < 40$.

Le modèle non–local pour cette source donne une valeur pour la densité de colonne qui est compatible avec celle obtenue dans l'approximation LVG, c.-à-d. $N(N_2H^+) = 7\,10^{12}$ cm^{-2}. En revanche, la densité moyenne pour l'ensemble du nuage est $n(H_2) \sim 1.5\,10^4$ cm^{-3} ce qui est inférieur à celle estimée dans le cadre de l'approximation LVG. Cet écart est en partie dû à l'utilisation d'un profil de densité dans la modélisation non–locale. Le profil utilisé couvre un domaine de densités sur lequel les conditions d'excitation varient considérablement (cf. figure 7 de l'Annexe G.3) ce qui rend difficile la comparaison entre les deux calculs. De plus, on obtient dans le modèle non–local une opacité totale $\tau(1-0) \sim 135$ ce qui est largement supérieur à ce qui est attendu d'après les calculs LVG. On rappelle que l'analyse basée sur la méthode HFS de CLASS a amené à estimer

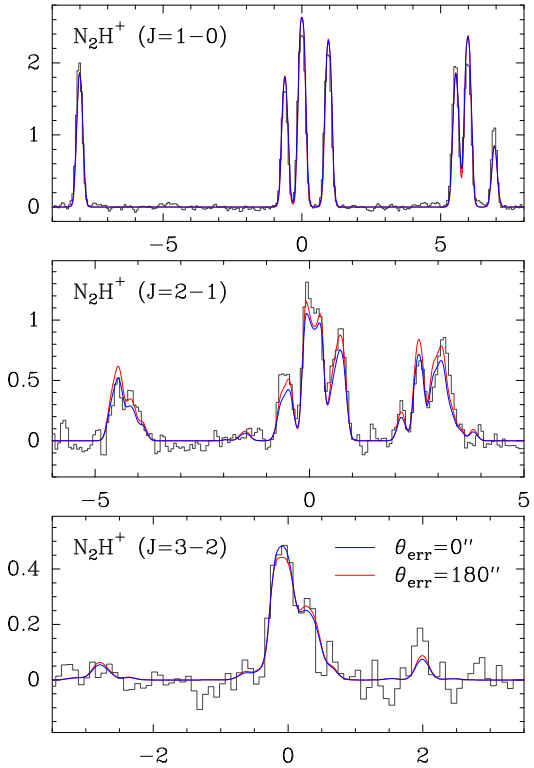


Figure 7.17 – *Comparaison entre le profil observé (histogrammes) dans L63 des transitions $j = 1 - 0$, $2 - 1$ et $3 - 2$ de N_2H^+ et de deux modèles (traits pleins) reproduisant ces transitions. Les deux modèles sont obtenus en considérant pour le lobe d'erreur de l'antenne du FCRAO, une taille à mi–puissance de 0" (bleu) et de 180" (rouge).*

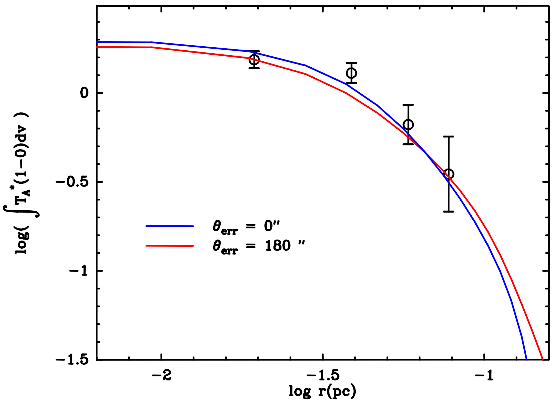


Figure 7.18 – *Profils radiaux de la transition $j = 1 - 0$ correspondant aux modèles de la Table 7.5. Ces modèles sont comparés aux données observationnelles obtenues par Caselli [9].*

$\tau(1 - 0) \sim 10$. Le désaccord entre ces différentes estimations provient notamment de la prise en compte des effets d'auto–absorption qui modifient les intensités émergentes des transitions les plus optiquement épaisses. Comme souligné précédemment, ces effets sont marqués du fait de l'inclusion d'un profil de densité dans la modélisation non–locale.

7.4.6 Discussion

Pour toutes les sources où la transition $j = 1 - 0$ de N_2D^+ a été observée, la modélisation a permis de reproduire les rapports d'intensité des transitions hyperfines. En revanche, pour N_2H^+, il est plus difficile de reproduire simultanément les rapports d'intensité des transitions hyperfines de $j = 1 - 0$ et dans un même temps, les intensités observées pour les transitions $j = 2 - 1$ et $3 - 2$. La Figure 7.19 présente la comparaison entre l'émission observée et les résultats des modèles. Sur cette figure, on constate qu'en règle générale, les intensités des transitions hyperfines sont globalement reproduites. Néanmoins, pour certaines sources, il existe des écarts de l'ordre de 20-30 % entre les intensités prédites par les modèles et celles observées. Dans la plupart des cas, ces écarts portent sur la transition $110 - 011$ ou sur la transition $112 - 012$. En rappelant ce qui a été dit à la section 7.3.4, on voit que pour reproduire correctement les rapports d'intensité, il est primordial de correctement estimer l'opacité totale de la transition ainsi que le comportement dans la source, des températures d'excitation et de l'opacité. Les écarts obtenus entre les spectres modélisés et observés sont donc liés

Source	r_0	n_0	r_1	T	X	r_2	T	X	r_3	T	X	r_D	$N(N_2H^+)$	R
L1489	24	5.8	35	8	0.8	65	9	0.8	100	12	0.1	0.17	7.66	0.17
L63	23	7.2	20	8	1.4	45	8	0.4	150	15	0.4	0.64[1]	15.48	0.45
L43	29	9.2	30	8	0.8	60	11	0.4	150	14	0.3	0.12	14.11	0.12
TMC1–NH_3	30	3.5	35	8	1.3	65	12	1.3	175	12	0.1	0.10	8.91	0.10
TMC2	60	3.5	40	8	1.1	150	10	0.2	200	13	0.2	0.73[2]	9.42	0.54
L183(C)	17	8.6	20	8	1.4	40	9	1.4	225	9	2.1	0.46[3]	14.11	0.36
L183(N)	44	1.4	80	9	2.9	225	9	2.0	...	..	...	0.76[4]	9.94	0.15
L1251C	29	5.6	21	7	1.5	150	10	0.2	...	..	...	0.14	14.04	0.14
L1517B (1)	30	1.9	18	8.5	1.6	180	9.5	1.6	...	..	...	0.12	7.00	0.12
L1517B (2)	35	2.0	18	8.5	2.5	180	9.5	2.5	...	..	...	0.25	.....	....
L1498	70	0.94	70	8	2.5	200	10	0.3	...	..	...	0.07	8.23	0.07

Table 7.6 – *Paramètres obtenus à partir des observations de N_2H^+ et N_2D^+ pour les 10 nuages étudiés. Le profil de densité de H_2 utilisé est donné par la relation 7.24 et dépend des paramètres n_0 (en multiple de 10^5 cm^{-3}) et r_0. Suivant la source, le nuage est modélisé en incluant 2 ou 3 zones : dans la zone i correspondant aux rayons tels que $r_{i-1} < r < r_i$, la température est T_i et l'abondance de N_2H^+ est X_i. Les abondances sont données en unité de 10^{-10} et les rayons en seconde d'arc. Pour chaque source, il est aussi donné le rapport d'abondance $r_D = X(N_2D^+)/X(N_2H^+)$, la densité de colonne de N_2H^+ (en unité de 10^{12} cm^{-2}) et le rapport des densités de colonne de N_2D^+ et N_2H^+, $R = N(N_2D^+)/N(N_2H^+)$*
[1] *ce rapport d'abondance est pour les rayons inférieurs à 10" et, au delà, il est fixé à 0.25.*
[2] *ce rapport d'abondance est pour les rayons inférieurs à 35" et, au delà, il est fixé à 0.1.*
[3] *ce rapport d'abondance est pour les rayons inférieurs à 40" et, au delà, il est fixé à 0.05.*
[4] *ce rapport d'abondance est pour les rayons inférieurs à 10" et, au delà, il est fixé à 0.05.*

à la description adoptée pour la structure en densité des nuages, pour la répartition de l'abondance de la molécule et pour les variations de la température du milieu.

De plus, le fait que les taux de collisions utilisés soient calculés avec l'hélium entraîne une erreur sur l'estimation de l'abondance de N_2H^+. Les modèles présentés pour L1517B et L1489 permettent de voir, par comparaison aux résultats obtenus par Tafalla [26] que l'utilisation de taux de collisions calculés pour H_2 peut amener à des différences sur l'estimation de l'abondance de N_2H^+ de l'ordre de 50–70%

Néanmoins, compte tenu des contraintes observationnelles dont nous disposons, il est difficile de mieux contraindre les variations de la densité, de l'abondance et de la température.

La principale différence dans la modélisation de l'émission de N_2D^+ par rapport à N_2H^+, réside dans l'opacité des transitions. Ces différences d'opacité sont visibles, notamment, au niveau des profils spectraux des transitions $j = 2-1$. Pour la plupart des sources, la transition $j = 2-1$ de N_2H^+ présente des figures d'auto–absorption alors que dans le cas de N_2D^+, la transition $j = 2-1$ n'est pas auto–absorbée. Or, pour N_2D^+, les modèles permettent de reproduire les rapports d'intensité des transitions hyperfines de $j = 1-0$, ce qui suggère que dans le cas de N_2H^+, les rapports ne sont pas correctement modélisés en raison de la plus grande opacité de cette transition.

Par comparaison aux études précédentes, nous déterminons des abondances plus faibles pour N_2H^+ bien que les taux utilisés dans ce travail soient plus faibles que ceux de HCO^+–H_2 couramment utilisés pour interpréter les observations de N_2H^+. Nous avons constaté lors de la modélisation que les modèles avec de grandes densités et des abondances faibles étaient à privilégier : ils permettent de réduire les figures d'auto–absorption de la transition $j = 2-1$. De plus, nous remarquons que l'inclusion d'une augmentation de la température avec le rayon permet de réduire de la même manière ce phénomène. De manière globale, nous obtenons qu'une température aux alentours de 8 K dans les régions de plus hautes densités permet d'augmenter l'opacité de la transition $j = 1-0$ ce qui autorise une meilleure comparaison avec les rapports d'intensité observés pour les transitions

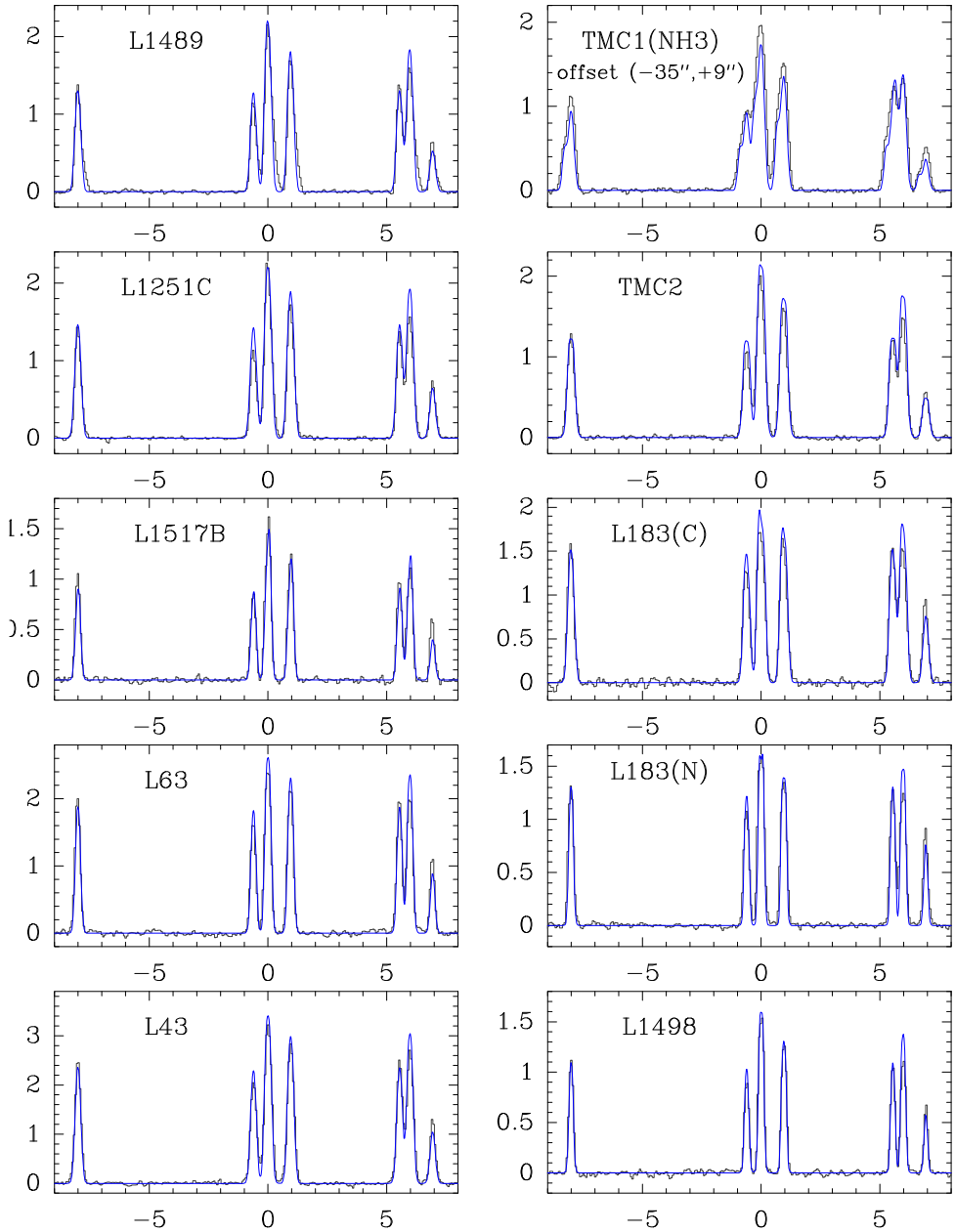


Figure 7.19 – *Comparaison entre les observations et les spectres modélisés pour la transition $j = 1 - 0$ de N_2H^+ pour un échantillon de 10 nuages sombres.*

hyperfines. Vers les régions externes, une température au dessus de 10 K permet de réduire l'effet d'auto–absorption de la transition $j = 2 - 1$.

Parmi les nuages étudiés, 6 d'entre eux, c.-à-d. L63, L43, TMC–2, L183, L1498 et L1489, ont auparavant été étudiés à partir de l'émission de la poussière. Par comparaison avec les profils de densité déterminés dans ces études, nous obtenons que les profils de densité déterminés à partir de N_2H^+ sont en bon accord. Néanmoins, les densités estimées à partir d'autres molécules sont généralement en désaccord : ces analyses amènent à estimer de plus faibles densités de H_2 que dans le cas présent. Une explication possible est que certaines molécules sont déplétées lorsque la densité devient supérieure à $n(H_2) \sim 10^{4-5}$ cm^{-3}. C'est par exemple le cas de CO ou CS et pour ces molécules,

une analyse supposant un nuage sphérique et uniforme en densité et abondance, amène alors à sous estimer la densité moyenne du milieu. En revanche, les analyses basées sur NH_3 devraient amener à des estimations similaires à celles obtenues avec N_2H^+. La comparaison de cartes en émission de N_2H^+ et NH_3 montre en effet que ces deux molécules sont présentes dans les mêmes régions des nuages avec des répartitions spatiales de l'abondance similaires. Notons que la plupart des études se basant sur NH_3 utilisent la transition d'inversion $(j, K) = (1, 1) - (2, 2)$ [7]. Or la densité critique de cette transition est $n_c \sim 10^4$ cm^{-3} ce qui implique que pour des densités supérieures à 10^5 cm^{-3}, le peuplement des niveaux de la molécule s'effectue à l'ETL. Dans ces conditions, l'émission observée reste sensible à la densité de colonne de la molécule mais devient insensible à la densité de H_2. Il est donc difficile d'estimer de manière précise la densité à partir de cette unique transition. Ceci peut être à l'origine du désaccord sur les estimations obtenues à partir de N_2H^+ et NH_3. Finalement, nous obtenons que les masses des nuages déduites dans ce travail sont en bon accord avec les estimations obtenues à partir de l'analyse du continuum sub–millimétrique et millimétrique mais que celles–ci sont plus importantes que les masses obtenues à partir d'autres molécules.

A partir des transitions de N_2D^+, nous avons déterminé le rapport d'abondance des deux isotopologues. Pour les sources où d'autres estimations de ce rapport sont disponibles, nous obtenons dans le cas présent une estimation en bon accord. Pour 3 des nuages observés, c.-à-d. L63, TMC2 et L183, il a été possible de contraindre la variation spatiale du rapport d'abondance grâce à des observations faites à plusieurs positions dans le nuage. Nous obtenons alors que le rapport prend des valeurs importantes dans la région centrale des nuages, de l'ordre de 0.5–0.7, et qu'il décroît fortement dans les régions externes. Ceci est attendu d'après la considération de la chimie des nuages sombres où il est de plus constaté que l'enrichissement isotopique est lié au stade d'évolution du nuage : l'enrichissement augmente avec le temps et atteint son maximum avant la formation de la proto–étoile. A ce stade, la chimie du milieu est modifiée par le réchauffement du milieu dû au rayonnement infra–rouge de l'objet central. Néanmoins, en se basant sur l'analyse de l'émission dans L1517B (cf. Annexe G.4), nous constatons que l'estimation quantitative précise des variations du rapport d'abondance des deux isotopologues est fortement dépendante de la loi de densité utilisée lors de la modélisation. On constate alors que les deux profils utilisés lors de la modélisation amènent à des rapports qui diffèrent d'un facteur 2.

Bibliographie

[1] Aikawa Y., Herbst E., Roberts H. and Caselli P., 2005, ApJ, 620, 330

[2] Alexander M.H., 1979, J. Chem. Phys, 71, 5212

[3] Alexander M.H., Davis L.D., 1983, J. Chem. Phys, 78, 6754

[4] Alexander M.H., Dagdigian P.J., 1985, J. Chem. Phys, 83, 2191

[5] Amano T., Hirao T., Takano J., 2005, J. Mol. Spectrosc., 234, 170

[6] Balakrishnan N., Forrey R.C. and Dalgarno A., 1999, ApJ, 514, 520

[7] Benson P.J., Myers P.C., 1989, ApJ, 71, 89

[8] Caselli P., Myers P.C., Thaddeus P., 1995, ApJ, 455, L77

[9] Caselli P., Benson P.J., Myers P., Tafalla M., 2002, ApJ, 572, 238

[10] Caselli P., Dore L., 2005, A&A, 433, 1145

[11] Crapsy A., Caselli P., Walmsley M., Myers P.C., Tafalla M., Lee C.W., Bourke T.L., 2005, ApJ, 619, 379

[12] Corey G.C., McCourt F.R., 1983, J. Phys. Chem., 87, 2723

[13] Dore L., 2004, Caselli P., Beninati S., Bourke T., Myers P.C., Cazzoli, G., 2004, A&A, 413, 1177

[14] Flower D.R., 1999, MNRAS, 305, 651

[15] Gónzalez-Alfonso E. et Cernicharo J., 1993, A&A, 279, 506

[16] Gordy W., Cook R.L., 1984, *Microwave molecular spectra* Techniques of chemistry, vol 18

[17] Green S., Montgomery J.A., Thaddeus P., 1974, ApJ, 193, L89

[18] Green S., 1975, ApJ, 201, 366

[19] Greve A., Kramer C., Wild W., A&A Suppl. Ser., 133, 271

[20] Havenith M., Zwart E., Leo Meerts W. et ter Meulen J.J., 1990, J. Chem. Phys., 93, 8446

[21] Keto E., Rybicki G. B., Bergin E. A. et Plume R., 2004, ApJ, 613, 555

[22] Launay J.M., 1980, Chem. Phys. Lett., 72, 152

[23] Monteiro T.S., 1985, MNRAS, 214, 419

[24] Neufeld D.A., Green S., 1994, ApJ, 432, 158

[25] Roberts H., Herbst E. and Millar T.J., 2003, ApJ, 591, L41

[26] Tafalla M., Myers P.C., Caselli P., Walmsley C.M., 2004, A.&A., 416, 191

[27] Thaddeus P., Turner B.E., 1975, ApJ, 201, 25

[28] Tiné S., Roueff E., Falgarone E., Gerin M., Pineau des Forêts G., 2000, A&A, 356, 1039

[29] Turner B.E., 1974, ApJ, 211, 755

[30] Turner B.E., Thaddeus P., 1977, ApJ, 193, L83

[31] Ward–Thompson D., Scott P.F., Hills R.E., André P., 1994, MNRAS, 268, 276

[32] Ward–Thompson D., Motte F. and André P., 1999, MNRAS, 305, 143

Quatrième partie

La molécule H_2O

Chapitre 8

Structure rotationnelle de H_2O

8.1 Approximation du rotateur rigide

Afin de décrire les niveaux d'énergie d'une molécule, on utilise en général un repère cartésien associé à la molécule, dit repère *Molecular–Fixed* (MF), dont l'origine est située au centre de masse de la molécule et pour lequel l'orientation des axes tourne avec celle–ci. Le choix de l'orientation des axes est à priori arbitraire bien que certains choix permettent de simplifier la description des états d'énergie de la molécule. On introduit pour cela les moments principaux d'inertie dont les valeurs définissent le degré d'asymétrie de la molécule et dont dérivent les états d'énergie.

8.1.1 Moments principaux d'inertie

Le tenseur d'inertie $\mathbf{I}_{XYZ}$ d'une molécule défini dans un repère Space–Fixed $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$ dont l'origine est située au centre de masse de la molécule est [22] :

$$\mathbf{I}_{XYZ} = \begin{pmatrix} I_{XX} & I_{XY} & I_{XZ} \\ I_{YX} & I_{YY} & I_{YZ} \\ I_{ZX} & I_{ZY} & I_{ZZ} \end{pmatrix} \tag{8.1}$$

Les composantes de ce tenseur sont définies suivant :

$$I_{\alpha\alpha} = \sum_i m_i \left(\beta_i^2 + \gamma_i^2\right) \tag{8.2}$$

$$I_{\alpha\beta} = I_{\beta\alpha} = -\sum_i m_i \alpha_i \beta_i \tag{8.3}$$

où $\sigma = \{\alpha, \beta, \gamma\}$ est l'ensemble des permutations de $S = \{X, Y, Z\}$ et où les coordonnées de la particule i de masse m_i sont $(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$. Il est toujours possible de définir une orientation du référentiel dans laquelle le tenseur d'inertie est diagonal : cette représentation définit alors un référentiel Molecular–Fixed $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ dit *référentiel principal d'inertie* et la transformation caractérisant ce repère par rapport au référentiel SF est l'opérateur qui diagonalise $\mathbf{I}_{XYZ}$. Les valeurs propres I_a, I_b et I_c sont alors appelées *moments principaux d'inertie* et vérifient : $I_a \leq I_b \leq I_c$.

Dans la suite, on se placera systématiquement dans un repère MF $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ dont la direction de chacun des axes coïncide avec la direction de l'un des axes du repère principal d'inertie $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. La correspondance une à une entre les axes des repères $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ et $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ est ensuite choisie, d'une part, en fonction de la géométrie de la molécule et, d'autre part, en fonction des symétries qu'elle présente.

8.1.2 Classification et énergies des différentes classes de rotateurs

Dans le repère principal d'inertie, l'Hamiltonien de la molécule est [22] :

$$\hat{\mathcal{H}}_{int} = A\,\hat{\jmath}_a^2 + B\,\hat{\jmath}_b^2 + C\,\hat{\jmath}_c^2 = \frac{1}{2}\,(A + C)\,\hat{\jmath}^2 + \frac{1}{2}\,(A - C)\,\hat{\mathcal{H}}(\kappa) \tag{8.4}$$

où les constantes de rotation A, B et C sont définies à partir des moments principaux d'inertie : $A = 1/(2I_a)$, $B = 1/(2I_b)$ et $C = 1/(2I_c)$, et où $\hat{\jmath}_\alpha$ est le moment de rotation par rapport à l'axe $\alpha \in \{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$. Dans cette dernière expression, on a de plus fait apparaître le moment total vérifiant $\hat{\jmath}^2 = \sum_\alpha \hat{\jmath}_\alpha^2$. On a défini l'Hamiltonien réduit $\hat{\mathcal{H}}(\kappa)$ suivant :

$$\hat{\mathcal{H}}(\kappa) = \hat{\jmath}_a^2 + \kappa\, \hat{\jmath}_b^2 - \hat{\jmath}_c^2 \quad \text{avec} \quad \kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \tag{8.5}$$

où le coefficient κ caractérise le degré d'asymétrie de la molécule. L'Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_{int}$ commute avec les opérateurs $\hat{\jmath}^2$ et $\hat{\jmath}_Z$ (respectivement associés aux nombres quantiques j et m) où ce dernier opérateur est défini par rapport à un référentiel SF. Ceci permet de montrer que de manière générale, les fonctions propres doivent être de la forme [22] :

$$\mathcal{W}_{jm}(\phi, \theta, \chi) = \frac{1}{2\pi} \mathrm{e}^{im\,\phi} F_{jm}(\theta, \chi) \tag{8.6}$$

où $\hat{r} = (\phi, \theta, \chi)$ sont les angles d'Euler caractérisant la transformation qui permet de passer du référentiel SF au référentiel MF $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$. Afin de caractériser la fonction $F_{jm}(\theta, \chi)$, il est nécessaire

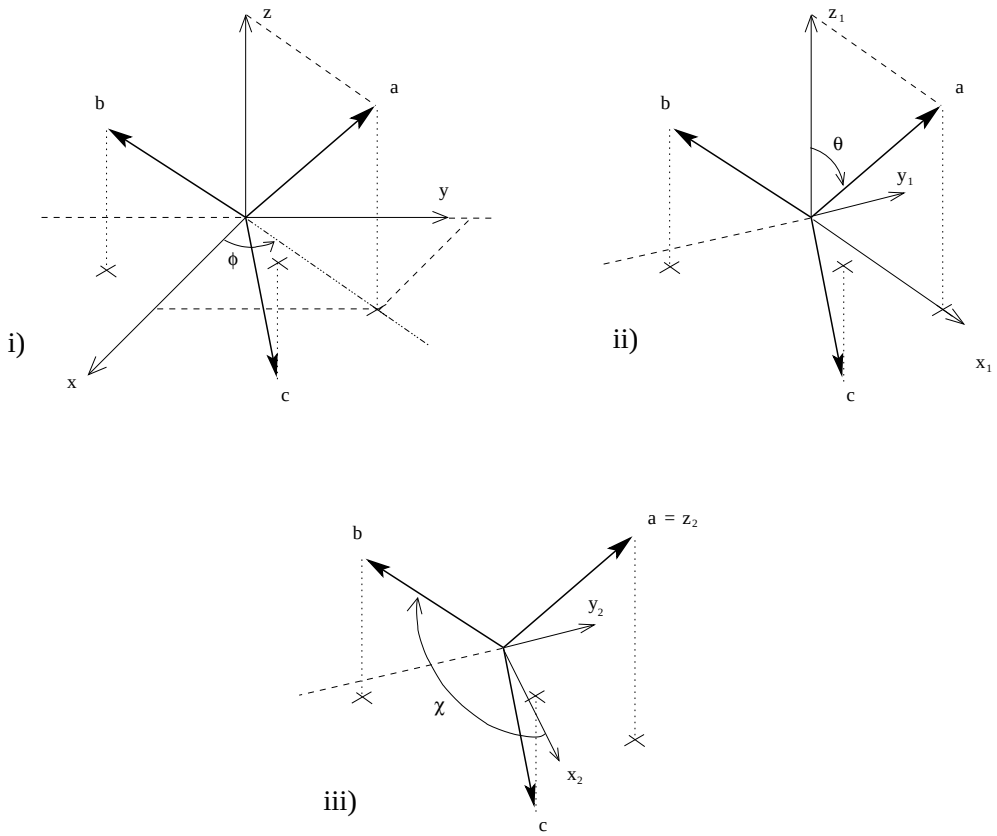


Figure 8.1 – *Description de la transformation permettant de passer du référentiel SF au référentiel MF. Les 3 rotations successives sont caractérisées par les angles d'Euler (ϕ, θ, χ) transformant le référentiel SF $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$ successivement en $(\vec{x}_1, \vec{y}_1, \vec{z}_1)$, $(\vec{x}_2, \vec{y}_2, \vec{z}_2)$ puis $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. Les rotations sont effectuées par rapport à $\vec{z}$, puis $\vec{y}_1$ et $\vec{z}_2$.*

de définir un observable supplémentaire $\hat{A}$ tel que $\hat{\mathcal{H}}_{int}$, $\hat{\jmath}^2$, $\hat{\jmath}_Z$ et $\hat{A}$ forment un ECOC. Ceci n'est possible que sous certaines conditions sur les moments principaux d'inertie. En effet, en rappelant la règle de commutation "anormale" présente dans le cas d'un référentiel tournant :

$$[\hat{\jmath}_\alpha, \hat{\jmath}_\beta] = -i\hbar\, \epsilon\, \hat{\jmath}_\gamma \tag{8.7}$$

où $\sigma = \{\alpha, \beta, \gamma\}$ appartient aux permutations de l'ensemble $S = \{a, b, c\}$, et où $\epsilon = 1$ si la permutation est circulaire et vaut -1 dans le cas contraire. On trouve alors :

$$[\hat{\mathcal{H}}_{int}, \hat{\jmath}_\alpha] = i\hbar\,\epsilon \left(\frac{1}{2I_\beta} - \frac{1}{2I_\gamma}\right)(\hat{\jmath}_\beta\hat{\jmath}_\gamma + \hat{\jmath}_\gamma\hat{\jmath}_\beta) \tag{8.8}$$

A partir de cette relation, on voit qu'il suffit qu'il y ait 2 des moments principaux d'inertie égaux pour que l'on ait un opérateur supplémentaire qui commute avec $\hat{\mathcal{H}}_{int}$. On choisit alors le référentiel MF $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ de telle manière que l'opérateur $\hat{\jmath}_z$ commute avec $\hat{\mathcal{H}}_{int}$. On associe de plus à cet opérateur le nombre quantique K. Comme il est discuté dans l'annexe A, on sait que les fonctions de Wigner–D sont des fonctions propres communes aux opérateurs $\hat{\jmath}^2$, $\hat{\jmath}_Z$ et $\hat{\jmath}_z$ et on définit donc les fonctions propres de $\hat{\mathcal{H}}_{int}$ suivant :

$$\mathcal{W}_{jKm}(\phi, \theta, \chi) = \sqrt{\frac{[j]}{8\pi^2}}\, D^{j\,*}_{mK}(\phi, \theta, \chi) = \sqrt{\frac{[j]}{8\pi^2}}\, e^{iK\chi}\, d^{j\,*}_{m\,K}(\theta)\, e^{im\phi} \tag{8.9}$$

Dans cette dernière expression, on utilise la décomposition de la fonction de Wigner–D faisant intervenir la fonction de Wigner–d [52] : ceci sera utile par la suite lorsque l'on discutera les symétries de la fonction d'onde. Notons de plus que la définition des fonctions d'onde, qui est celle adoptée par Edmonds, n'est pas unique dans le sens où la phase de la fonction d'onde est ici fixée arbitrairement. Suivant les auteurs, cette fonction d'onde peut donc être définie avec une phase différente, en choisissant par exemple $D^j_{mK}(\hat{r})$ ou $D^j_{Km}(\hat{r})$ [44].

On distingue ensuite la géométrie des molécules en fonction des valeurs prises par les différents moments principaux d'inertie. On parle alors de *toupie* :

- *sphérique* si $I_a = I_b = I_c$
- *symétrique oblate* si $I_a = I_b < I_c$ et *prolate* si $I_a < I_b = I_c$
- *asymétrique* si $I_a < I_b < I_c$

Pour ces différentes symétries, les valeurs des niveaux d'énergie sont obtenues en considérant les éléments de matrice sur la base des fonctions $\mathcal{W}_{jKm} \equiv \langle \hat{r}|jKm\rangle$ [22] :

$$\begin{aligned}
\langle jKm|\hat{\jmath}^2|jKm\rangle &= \hbar^2 j(j+1) && (8.10)\\
\langle jKm|\hat{\jmath}_z^2|jKm\rangle &= \hbar^2 K^2 && (8.11)\\
\langle jKm|\hat{\jmath}_y^2|jKm\rangle &= \langle jKm|\hat{\jmath}_x^2|jKm\rangle = \frac{\hbar^2}{2}\left[j(j+1) - K^2\right] && (8.12)\\
\langle jKm|\hat{\jmath}_y^2|jK \pm 2m\rangle &= -\langle jKm|\hat{\jmath}_x^2|jK \pm 2m\rangle && (8.13)\\
&= \frac{\hbar^2}{4}\left\{[j(j+1) - K(K\pm 1)]\,[j(j+1) - K(K\pm 1)(K\pm 2)]\right\}^{\frac{1}{2}}
\end{aligned}$$

Toupie sphérique

Pour ce type de molécule (e.g. CH_4, C_{60}), les niveaux d'énergie sont indépendants du nombre quantique K. A partir des relations précédentes, on voit en effet que ceux–ci sont donnés par :

$$\langle jKm|\hat{\mathcal{H}}_{int}|jK'm\rangle = \hbar^2\,(A + B + C)\,j(j+1)\,\delta_{K\,K'} \tag{8.14}$$

Il n'y a donc qu'un unique niveau d'énergie associé au nombre quantique j.

Toupie symétrique

On rencontre généralement ce type de géométrie pour une molécule lorsque celle–ci possède un axe de symétrie de révolution[1] du groupe C_n avec $n \geq 3$. C'est par exemple le cas des molécules

[1] On parle de groupe de symétrie C_n lorsqu'il existe un axe par rapport auquel, n rotations successives de $2\pi/n$ laisse la géométrie du système invariante.

NH_3, CH_3OH, H_3O^+ ...

Pour ce type de molécule, on a $\kappa = 1$ pour une toupie oblate et $\kappa = -1$ pour une toupie prolate, ce qui permet d'écrire l' Hamiltonien réduit donné par l'expression 8.5 suivant :

$$\hat{\mathcal{H}}(\kappa) = \hat{\jmath}_a^2 \pm \hat{\jmath}_b^2 - \hat{\jmath}_c^2 \tag{8.15}$$

Pour ces deux cas, on choisit un référentiel MF $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ où l'axe $\vec{z}$ est l'axe de symétrie de la molécule : l'axe c dans le cas oblate et l'axe a dans le cas prolate. On pourra par exemple choisir l'orientation du repère $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$, dans lequel on note les constantes de rotation X, Y et Z, pour que l'on ait la correspondance : $X, Y, Z = A, B, C$ dans le cas oblate et $X, Y, Z = B, C, A$ dans le cas prolate. L'Hamiltonien et les niveaux d'énergie sont alors donnés par :

$$\begin{aligned} &\hat{\mathcal{H}_{int}} = Y\hat{\jmath}^2 + (Z - Y)\hat{\jmath}_z^2 \\ &\Rightarrow \quad \langle j \pm Km|\hat{\mathcal{H}_{int}}|j \pm Km\rangle = \hbar^2 \left[Yj(j+1) + (Z-Y)K^2\right] \end{aligned} \tag{8.16}$$

A partir de cette relation, on constate que les énergies associées aux états $|jKm\rangle$ et $|j - Km\rangle$ sont identiques. Donc, pour chaque nombre quantique j, il existe $j + 1$ niveaux d'énergies distincts.

Notons que si l'on inverse les coordonnées de chacun des noyaux de la molécule, on obtient un système équivalent d'un point de vue physique. Donc, cette indiscernabilité implique que les fonctions d'onde décrivant les états de la molécule doivent être invariantes lors d'une telle transformation et, ceci doit se traduire par une invariance lors de l'action de l'opérateur parité $\Pi : \vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. Or, les fonctions d'onde définies suivant l'expression 8.9 ne vérifient pas cette propriété. En règle générale, l'inversion de l'ensemble des coordonnées des noyaux d'une molécule transforme un trièdre direct en un trièdre indirect. Il n'existe alors pas de forme simple permettant de décrire l'opérateur Π. Néanmoins, dans le cas particulier où l'on suppose que la molécule possède un plan de symétrie, l'action de Π revient à effectuer une rotation suivie d'une réflection par rapport au plan de symétrie [52; 24]. La combinaison de ces transformations modifie les angles d'Euler suivant $(\phi, \theta, \chi) \rightarrow (\phi + \pi, \pi - \theta, \pi - \chi)$. En considérant l'expression des fonctions d'ondes donnée par l'équation 8.9, on voit alors que l'action de l'opérateur parité est :

$$\begin{aligned} \Pi\, \mathcal{W}_{jKm}(\phi, \theta, \chi) &= \sqrt{\frac{[j]}{8\pi^2}}\, (-1)^{j+K}\, e^{-iK\chi}\, d^{j\,*}_{m\,-K}(\theta)\, e^{im\phi} \\ &= (-1)^{j+K}\, \mathcal{W}_{j-Km}(\phi, \theta, \chi) \end{aligned} \tag{8.17}$$

où l'on a utilisé le fait que $d^{j\,*}_{m\,K}(\pi - \theta) = (-1)^{j+m}\, d^{j\,*}_{m\,-K}(\theta)$. Ce cas est similaire à celui qui est présenté dans l'annexe F, et les fonctions adaptées en parité et normées sont donc données par :

$$\mathcal{W}^{\epsilon}_{j\bar{K}m}(\hat{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \delta_{\bar{K}\,0})}} \left(\mathcal{W}_{j\bar{K}m}(\hat{r}) + \epsilon'\, \mathcal{W}_{j-\bar{K}m}(\hat{r})\right) \tag{8.18}$$

avec $\epsilon' = (-1)^{j+\bar{K}}\, \epsilon$ où $\epsilon = \pm 1$ est la parité de la fonction d'onde, et où $\bar{K} = |K|$.

Toupie asymétrique

Cette symétrie est de loin la plus répandue et l'on citera par exemple les molécules H_2CO, CH_2OH et H_2O. Pour cette dernière, on notera cependant que l'approximation du rotateur rigide n'est pas valable si l'on cherche à décrire précisément les niveaux d'énergie en raison des effets de distortion centrifuge. Le cas de H_2O sera plus amplement discuté par la suite.

Pour ce type de molécule, il n'existe plus de composante du moment $\hat{\jmath}$ commutant avec l'Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_{int}$. Ceci implique que d'une part, les seuls "bons" nombres quantiques sont j et m et que d'autre part, il n'est plus possible de décrire analytiquement les fonctions propres, comme dans les

cas précédents. Du fait qu'aucun des axes du référentiel principal d'inertie de la molécule n'est privilégié, le choix de l'orientation des axes du référentiel MF par rapport aux axes principaux d'inertie est arbitraire. Il existe alors 6 choix possibles pour l'orientation du repère $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ qui amènent tous à une description équivalente. L'indexation correspondant à ces différents choix est donnée dans la Table 8.1 [22] .

	I^r	II^r	III^r	I^l	II^l	III^l
x	b	c	a	c	a	b
y	c	a	b	b	c	a
z	a	b	c	a	b	c
F	$\frac{1}{2}(\kappa-1)$	0	$\frac{1}{2}(\kappa+1)$	$\frac{1}{2}(\kappa-1)$	0	$\frac{1}{2}(\kappa+1)$
G	1	κ	-1	1	κ	-1
H	$-\frac{1}{2}(\kappa+1)$	1	$\frac{1}{2}(\kappa-1)$	$\frac{1}{2}(\kappa+1)$	-1	$-\frac{1}{2}(\kappa-1)$

Table 8.1 – *Nomenclature des représentations pour les différents choix possibles de l'orientation du référentiel MF $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ par rapport au référentiel principal d'inertie $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. Pour ces différents choix sont données les valeurs des constantes F, G et H apparaissant dans l'expression des niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique dans l'approximation du rotateur rigide [22].*

Afin d'indexer les états d'énergie d'une molécule asymétrique, on se réfère au cas des toupies symétriques (notation de King). Supposons que l'on s'intéresse à une molécule asymétrique dont les moments principaux sont I_a, I_b et I_c. Considérons ensuite les valeurs que l'on obtiendrait pour les niveaux d'énergie, dans le cas d'une hypothétique toupie symétrique pour laquelle on fixerait tout d'abord le moment I_b à la valeur $I_b = I_a$, puis dans un second temps à la valeur $I_b = I_c$ (soit, respectivement, $\kappa = 1$ et $\kappa = -1$). On repère alors les niveaux respectifs par les pseudo–nombres quantiques K_- et K_+. En définissant $\tau = K_- - K_+$, on obtient alors que l'énergie $E_{j\tau}$ de la molécule asymétrique vérifie : $E_{jK_-} \leq E_{j\tau} \leq E_{jK_+}$. Cette notation présente de plus l'intérêt que la symétrie des états de la molécule peut être déduite des parités des pseudo–nombres quantiques K_- et K_+ [22].

Afin de déterminer les niveaux d'énergie, on développe les fonctions propres sur la base des fonctions 8.9 suivant [22] :

$$\mathcal{W}_{j\tau m}(\hat{r}) = \sum_K c_K^{j\tau}\, \mathcal{W}_{jKm}(\hat{r}) \tag{8.19}$$

Les coefficients $c_K^{j\tau}$ sont obtenus en diagonalisant l'Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_{int}$, qui est construit sur la base des états $\mathcal{W}_{jKm}(\hat{r}) \equiv \langle \hat{r}|jKm\rangle$. Les termes de couplage non nuls entre ces différents états se déduisent des expressions 8.10 à 8.13. On voit que ceux–ci sont obtenus lorsque : $K' - K = 0, \pm 2$, ce qui implique que dans le développement 8.19, les coefficients $c_K^{j\tau}$ seront non nuls uniquement pour une parité donnée de K. Les termes de couplage sont donnés par :

$$\langle jKm|\hat{\mathcal{H}}_{int}|jK'm\rangle = \frac{\hbar^2}{2}\,(A+C)\,j(j+1)\,\delta_{K\,K'} + \frac{1}{2}\,(A-C)\;\underbrace{\langle jKm|\hat{\mathcal{H}}(\kappa)|jK'm\rangle}_{E_{jKK'}(\kappa)} \tag{8.20}$$

avec :

$$E_{jKK}(\kappa) = F\left[j(j+1) - K^2\right] + GK^2 \tag{8.21}$$

$$E_{jKK\pm 2}(\kappa) = \frac{1}{2}H\left\{[j(j+1) - K(K\pm 1)]\,[j(j+1) - K(K\pm 1)(K\pm 2)]\right\}^{\frac{1}{2}} \tag{8.22}$$

Les coefficients F,G et H dépendent du choix de l'orientation des axes du repère $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ et, pour les différents choix possibles, les valeurs de ces coefficients sont données dans la Table 8.1.

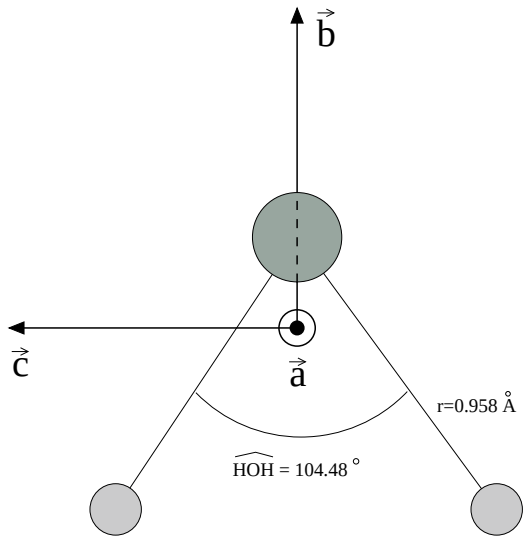


Figure 8.2 – *Structure à l'équilibre de la molécule H_2O et représentation du repère principal d'inertie (a, b, c).*

Comme il a été dit précédemment, les fonctions d'onde doivent être invariantes lors de l'action de l'opérateur parité. Or, les fonctions définies suivant l'expression 8.19 ne sont pas fonctions propres de cet opérateur. Compte tenu de ce qui a été vu pour les toupies symétriques, on voit que si l'on écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{j\tau m}(\hat{r}) &= c_0^{j\tau}\,\mathcal{W}_{j0m}(\hat{r}) + \sum_{\bar{K}\geq 1}\left(c_{-\bar{K}}^{j\tau}\,\mathcal{W}_{j-\bar{K}m}(\hat{r}) + c_{\bar{K}}^{j\tau}\,\mathcal{W}_{j\bar{K}m}(\hat{r})\right) \\ &= \sum_{\bar{K}\geq 0}\frac{1}{1+\delta_{\bar{K}\,0}}\left(c_{-\bar{K}}^{j\tau}\,\mathcal{W}_{j-\bar{K}m}(\hat{r}) + c_{\bar{K}}^{j\tau}\,\mathcal{W}_{j\bar{K}m}(\hat{r})\right) \end{aligned} \tag{8.23}$$

et que l'on pose $c_{-\bar{K}}^{j\tau} = \epsilon'\,c_{\bar{K}}^{j\tau}$ avec $\epsilon' = (-1)^{j+\bar{K}}\,\epsilon$, on obtient une expression adaptée en parité pour les fonctions d'onde. Celles–ci sont alors données par :

$$\mathcal{W}_{j\tau m}^{\epsilon}(\hat{r}) = \sum_{\bar{K}\geq 0}\frac{1}{1+\delta_{\bar{K}\,0}}\left[c_{\bar{K}}^{j\tau}\left(\mathcal{W}_{j\bar{K}m}(\hat{r}) + \epsilon'\,\mathcal{W}_{j-\bar{K}m}(\hat{r})\right)\right] \tag{8.24}$$

et ϵ est la parité de la fonction d'onde. Les coefficients $c_{\bar{K}}^{j\tau}$ sont ensuite déterminés pour que les fonctions $\mathcal{W}_{j\tau m}^{\epsilon}(\hat{r})$ constituent une base orthonormée.

8.2 Hamiltonien de H_2O

Il a été vu dans la section précédente que pour construire l'Hamiltonien d'une molécule asymétrique, il est nécessaire de se placer dans un référentiel MF $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ dont les axes coïncident en direction avec les axes du repère principal d'inertie $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. Pour la molécule H_2O, la Figure 8.2 représente la structure géométrique à l'équilibre ainsi que le repère principal d'inertie. Dans le cas de H_2O, il est de plus nécessaire de prendre en compte la déformation de la géométrie de la molécule due à la force centrifuge afin de représenter correctement la structure énergétique.

8.2.1 Statistique de spin : états ortho/para

Dans le molécule H_2O, les deux noyaux d'hydrogène sont indiscernables. La statistique de spin appliquée à ces noyaux implique que l'on doit construire une base de fonctions d'onde symétrisée

par rapport à l'action de l'opérateur permutation $\hat{P}_{12}$ (son action correspond à une permutation des positions des deux noyaux d'hydrogène). Les fonctions d'onde symétrisées sont alors des fonctions propres de $\hat{P}_{12}$.

La permutation des noyaux revient à effectuer une rotation de la molécule autour de l'axe principal $\vec{b}$. Si l'on se place dans une représentation où l'axe $\vec{z}$ coïncide en direction avec cet axe, ceci se répercute par la transformation des angles d'Euler : $(\phi, \theta, \chi) \rightarrow (\phi, \theta, \pi - \chi)$. Cette transformation est en fait similaire à celle liée à l'action de l'opérateur parité qui a été vue précédemment. Donc, les fonctions d'onde données par l'équation 8.18 sont déjà correctement symétrisées par rapport à l'action de $\hat{P}_{12}$. En effet :

$$\begin{aligned} \hat{P}_{12}\, \mathcal{W}^{\epsilon}_{j\tau m}(\hat{r}) &= \sum_{\bar{K}\geq 0} \frac{1}{1+\delta_{\bar{K}\,0}} (-1)^{\bar{K}} \left[c^{j\tau}_{\bar{K}} \left\{ \mathcal{W}_{j-\bar{K}m}(\hat{r}) + \epsilon'\, \mathcal{W}_{j\bar{K}m}(\hat{r}) \right\} \right] \\ &= (-1)^{j}\, \epsilon \sum_{\bar{K}\geq 0} \frac{1}{1+\delta_{\bar{K}\,0}} \left[c^{j\tau}_{\bar{K}} \left\{ \mathcal{W}_{j\bar{K}m}(\hat{r}) + \epsilon'\, \mathcal{W}_{j-\bar{K}m}(\hat{r}) \right\} \right] \end{aligned} \tag{8.25}$$

Les états de valeur propre $+1$ sont dits états *para* et ceux dont la valeur propre est -1 sont dits états *ortho*. Les états ortho correspondent aux valeurs impaires de τ et les états para aux valeurs paires.

8.2.2 Distortion centrifuge

Dans la section précédente, il a été discuté de la description des états énergétiques de molécules dans le cas où leurs géométries peuvent être considérées comme fixes. Dans la pratique, cette approximation n'est valable que si les forces centrifuges liées à la rotation n'altèrent pas la structure de la molécule : dans le cas contraire, il n'est plus possible de considérer que les moments d'inertie de la molécule sont indépendants de l'état de rotation. Pour une molécule légère telle que H_2O, les effets de distortion centrifuge sont importants : ceux–ci se caractérisent par une altération de la longueur des liaisons OH et de l'angle $\widehat{HOH}$. Cette altération de la géométrie à l'équilibre dépend à la fois de l'état de vibration de la molécule et de l'état de rotation.

Afin de rendre compte de cet effet, on écrit l'Hamiltonien de la molécule, pour un niveau vibrationnel donné, suivant [48] :

$$\hat{\mathcal{H}}_{int} = \sum_{p\,q\,r} h_{p\,q\,r} \left(\hat{\jmath}^{p}_{a} \hat{\jmath}^{q}_{b} \hat{\jmath}^{r}_{c} + \hat{\jmath}^{r}_{c} \hat{\jmath}^{q}_{b} \hat{\jmath}^{p}_{a} \right) \tag{8.26}$$

où $p + q + r$ est pair. De cette formulation générale de l'expression de l'Hamiltonien, Watson [48] déduit une expression incluant les propriétés de symétrie que doit vérifier $\hat{\mathcal{H}}_{int}$. L'expression obtenue correspond alors, à l'ordre 2, à l'expression donnée précédemment dans le cas d'un rotateur rigide. Les termes d'ordre supérieur, c.-à-d. les termes anharmoniques caractérisant la distortion centrifuge, introduisent une correction à l'approximation du rotateur rigide : cette correction rend notamment compte de la dépendance des moments d'inertie par rapport au niveau de rotation considéré.

Ce type de développement a été utilisé par Kyrö [28] afin de déterminer l'Hamiltonien effectif de la molécule H_2O. Le repère MF choisi pour représenter l'Hamiltonien correspond à la représentation I^r (cf. Table 8.1) et des termes allant jusqu'à l'ordre 12 sont inclus dans l'expression de l'Hamiltonien. Celui–ci s'écrit :

$$\hat{\mathcal{H}}_{int} = \sum_{n=1}^{6} \hat{\mathcal{H}}^{(2n)}_{int} \tag{8.27}$$

où les différents termes sont donnés, en notant $\hat{\jmath}_{xy}^2 = \hat{\jmath}_x^2 - \hat{\jmath}_y^2$, par :

$$\hat{\mathcal{H}}_{int}^{(2)} = \frac{1}{2}(B+C)\,\hat{\jmath}^2 + \left[A - \frac{1}{2}(B+C)\right]\hat{\jmath}_z^2 + \frac{1}{2}(B-C)\,\hat{\jmath}_{xy}^2 \tag{8.28}$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{int}^{(4)} = -\Delta_j\hat{\jmath}^4 - \Delta_{jK}\hat{\jmath}^2\,\hat{\jmath}_z^2 - \Delta_K\hat{\jmath}_z^4 - 2\delta_j\,\hat{\jmath}^2\,\hat{\jmath}_{xy}^2 - \delta_K\left(\hat{\jmath}_z^2\,\hat{\jmath}_{xy}^2 + \hat{\jmath}_{xy}^2\,\hat{\jmath}_z^2\right) \tag{8.29}$$

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_{int}^{(6)} &= H_j\hat{\jmath}^6 + H_{jK}\hat{\jmath}^4\,\hat{\jmath}_z^2 + H_{Kj}\hat{\jmath}^2\,\hat{\jmath}_z^4 + H_K\hat{\jmath}_z^6 + 2h_j\,\hat{\jmath}^4\,\hat{\jmath}_{xy}^2 + h_{jK}\hat{\jmath}^2\left(\hat{\jmath}_z^2\,\hat{\jmath}_{xy}^2 + \hat{\jmath}_{xy}^2\,\hat{\jmath}_z^2\right)\\ &\quad + h_K\left(\hat{\jmath}_z^4\,\hat{\jmath}_{xy}^2 + \hat{\jmath}_{xy}^2\,\hat{\jmath}_z^4\right)\end{aligned} \tag{8.30}$$

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_{int}^{(8)} &= L_j\hat{\jmath}^8 + L_{jK}\hat{\jmath}^4\,\hat{\jmath}_z^4 + L_{KKj}\hat{\jmath}^2\,\hat{\jmath}_z^6 + L_K\hat{\jmath}_z^8 + 2l_j\,\hat{\jmath}^6\,\hat{\jmath}_{xy}^2 + l_{jK}\hat{\jmath}^4\left(\hat{\jmath}_z^2\,\hat{\jmath}_{xy}^2 + \hat{\jmath}_{xy}^2\,\hat{\jmath}_z^2\right)\\ &\quad l_{Kj}\hat{\jmath}^2\left(\hat{\jmath}_z^4\,\hat{\jmath}_{xy}^2 + \hat{\jmath}_{xy}^2\,\hat{\jmath}_z^4\right) + l_K\left(\hat{\jmath}_z^6\,\hat{\jmath}_{xy}^2 + \hat{\jmath}_{xy}^2\,\hat{\jmath}_z^6\right)\end{aligned} \tag{8.31}$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{int}^{(10)} = P_{KKj}\,\hat{\jmath}^2\,\hat{\jmath}_z^8 + P_K\,\hat{\jmath}_z^{10} + p_K\left(\hat{\jmath}_z^8\,\hat{\jmath}_{xy}^2 + \hat{\jmath}_{xy}^2\,\hat{\jmath}_z^8\right) \tag{8.32}$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{int}^{(12)} = G_K\,\hat{\jmath}_z^{12} \tag{8.33}$$

Les constantes apparaissant dans ces expressions ont été déterminées par Kyrö [28] en ajustant les fréquences de 368 transitions radiatives observées pour $H_2\,^{16}O$. Le nombre quantique rotationnel maximum inclu lors de l'ajustement est $j = 15$ et, pour les niveaux de nombre quantique principal supérieur à $j = 11$, les niveaux de plus haute énergie inclus sont : $j_\tau = 11_9$, $j_\tau = 12_8$, $j_\tau = 13_3$, $j_\tau = 14_{-6}$ et $j_\tau = 15_{-11}$. Pour l'ensemble des niveaux considérés, l'incertitude moyenne sur l'estimation des énergies est de $1.3\,10^{-3}$ cm^{-1} ($\sim$ 40 MHz). Les constantes issues de l'ajustement sont données dans la Table 8.2.

(2)		(4)		(6)		(8)	
A	27.8805998	Δ_j	$1.251801\,10^{-3}$	H_j	$5.23416\,10^{-7}$	L_j	$-2.4777\,10^{-10}$
B	14.5216038	Δ_{jK}	$-5.760005\,10^{-3}$	H_{jK}	$-1.4047\,10^{-6}$	L_{jK}	$-6.4727\,10^{-8}$
C	9.2777032	Δ_K	$-3.244598\,10^{-2}$	H_{Kj}	$-1.71664\,10^{-5}$	L_{KKj}	$2.43077\,10^{-8}$
		δ_j	$5.073549\,10^{-4}$	H_K	$-1.243105\,10^{-4}$	L_K	$-7.32472\,10^{-7}$
		δ_K	$1.34563\,10^{-3}$	h_j	$2.63485\,10^{-7}$	l_j	$-1.2650\,10^{-10}$
				h_{jK}	$-4.283\,10^{-7}$	l_{jK}	$-8.875\,10^{-10}$
				h_K	$-3.1954\,10^{-5}$	l_{Kj}	$-7.096\,10^{-9}$
						l_K	$-2.9252\,10^{-7}$

$\geq$ (10)	
P_{KKj}	$-6.855\,10^{-11}$
P_K	$2.45756\,10^{-9}$
p_K	$5.263\,10^{-10}$
G_K	$-5.2415\,10^{-12}$

Table 8.2 – *Constantes de l'Hamiltonien de H_2O déterminées par Kyrö [28].*

Les valeurs des niveaux d'énergie pour les espèces ortho et para de H_2O sont respectivement données dans la Table 8.3 et la Table 8.4. Les énergies sont comparées aux énergies dans l'approximation du rotateur rigide, c.-à-d. dans le cas où les seuls termes retenus dans l'Hamiltonien 8.27 sont les termes d'ordre 2 (soit $n = 1$). On constate que les écarts sont globalement inférieurs ou de l'ordre de 1% pour les niveaux dont l'énergie est inférieure à $E \lesssim 1000$ cm^{-1} et que, comme attendu, l'écart augmente avec le nombre quantique rotationnel j. Pour les niveaux de plus haute énergie (c.-à-d. $E \gtrsim 3000$ cm^{-1}), des écarts importants sont observés : on constate que pour certaines transitions il existe des écarts $> 5\%$ ce qui correspond à des différences de plusieurs centaines de cm^{-1}.

La Figure 8.3 représente les niveaux d'énergie des espèces ortho et para pour l'ensemble des niveaux de nombre quantique $j \leq 7$. Sur cette figure, on remarquera que lorsque la valeur de j augmente, les niveaux d'énergie correspondant à différentes valeurs de j sont intriqués : on voit ainsi qu'en dehors des niveaux $j = 1$ et $j = 2$, deux niveaux d'énergie consécutifs ne correspondent

pas obligatoirement à une même valeur de j. Par exemple, on voit que pour l'espèce ortho, entre 300 et 500 cm^{-1}, il existe des niveaux issus de j =4, 5 et 6.

Cette caractéristique qui est généralisable à l'ensemble des toupies asymétriques est à l'origine de la richesse et de la complexité des spectres observés pour ces molécules.

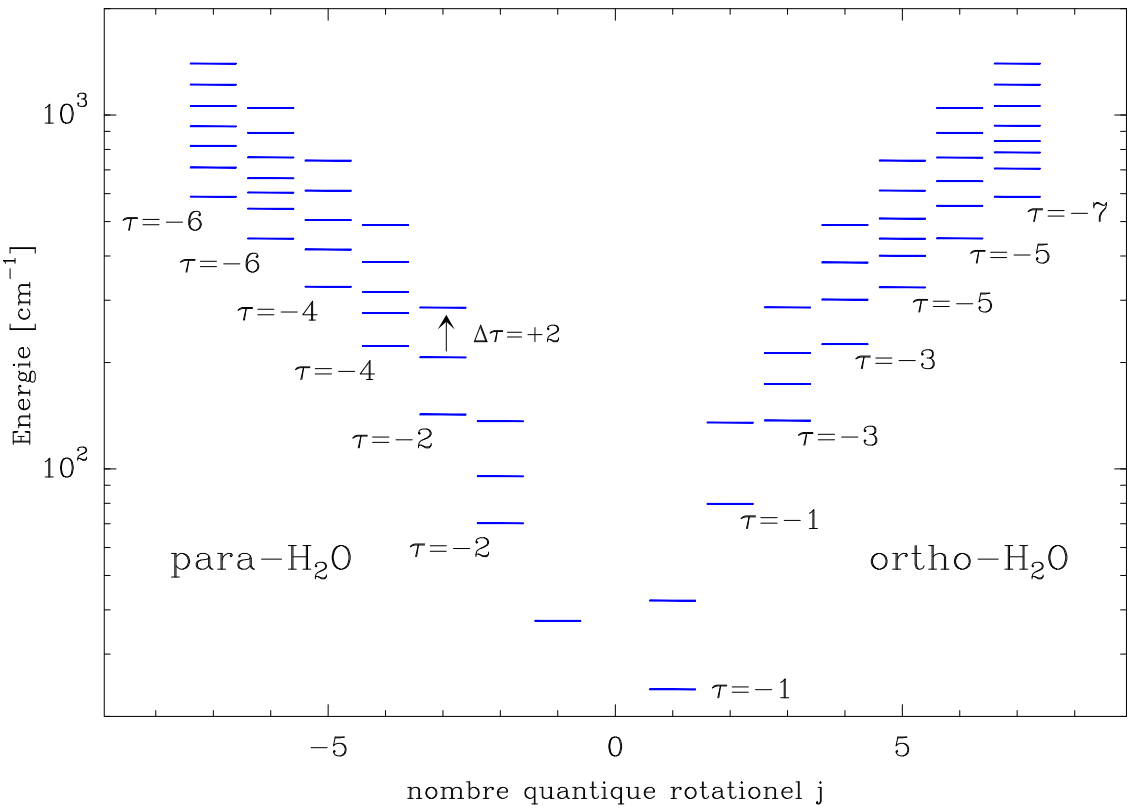


Figure 8.3 – *Représentation des niveaux d'énergie des espèces ortho et para de H_2O pour les niveaux de nombre quantique principal $j \leq 7$. Pour chaque valeur de j est indiquée la valeur de τ correspondant au niveau de plus basse énergie. Pour un même j et pour une symétrie de la molécule, deux niveaux consécutifs en énergie correspondent à la variation $\Delta\tau = +2$.*

		Energie (cm^{-1})					Energie (cm^{-1})		
j	τ	$n=6$	$n=1$	Diff (%)	j	τ	$n=6$	$n=1$	Diff (%)
1	0	37.1371	37.1583	0.1	2	-2	70.0907	70.1324	0.1
2	0	95.1757	95.2447	0.1	2	2	136.1641	136.5872	0.3
3	-2	142.2783	142.3304	0.0	3	0	206.3013	206.7196	0.2
4	-4	222.0529	222.3092	0.1	4	-2	275.4971	276.0970	0.2
3	2	285.2200	287.3390	0.7	4	0	315.7792	316.5767	0.3
5	-4	326.6256	326.9703	0.1	4	2	383.8427	385.9181	0.5
5	-2	416.2088	417.1170	0.2	6	-6	446.6972	447.4114	0.2
4	4	488.1349	494.7122	1.3	5	0	503.9682	506.2721	0.5
6	-4	542.9070	544.9127	0.4	7	-6	586.4800	587.5579	0.2
6	-2	602.7742	605.7365	0.5	5	2	610.1151	616.4812	1.0
6	0	661.5492	665.0407	0.5	7	-4	709.6093	712.0385	0.3
5	4	742.0729	757.7303	2.1	8	-8	744.0649	745.7791	0.2
6	2	757.7810	764.3976	0.9	7	-2	816.6951	820.9398	0.5
8	-6	882.8923	886.9553	0.5	6	4	888.6334	903.7970	1.7
9	-8	920.2115	922.7262	0.3	7	0	927.7451	935.2729	0.8
8	-4	982.9136	990.4042	0.8	6	6	1045.0575	1076.5292	3.0
8	-2	1050.1591	1059.1660	0.9	7	2	1059.6483	1074.9202	1.4
9	-6	1080.3872	1085.5435	0.5	10	-10	1114.5338	1118.1566	0.3
8	0	1131.7772	1141.9036	0.9	7	4	1216.1909	1246.7634	2.5
9	-4	1216.2330	1224.9441	0.7	8	2	1255.9137	1272.2399	1.3
10	-8	1293.0197	1300.2537	0.6	11	-10	1327.1190	1332.1631	0.4
9	-2	1340.8865	1353.2711	0.9	7	6	1394.8142	1451.0894	4.0
8	4	1411.6442	1442.0899	2.2	10	-6	1437.9703	1451.4196	0.9
9	0	1474.9829	1493.5772	1.3	11	-8	1525.1369	1534.4592	0.6
10	-4	1538.1508	1557.5317	1.3	12	-12	1557.8454	1564.7136	0.4
8	6	1590.6924	1645.5287	3.4	10	-2	1616.4552	1637.4692	1.3
9	2	1631.2482	1662.7119	1.9	11	-6	1695.0708	1710.8606	0.9
10	0	1724.7075	1748.0398	1.4	12	-10	1774.6162	1786.7721	0.7
8	8	1789.0441	1881.4120	5.2	13	-12	1806.6720	1815.8207	0.5
9	4	1810.5860	1864.9686	3.0	11	-4	1843.0312	1865.0814	1.2
10	2	1875.4640	1909.5252	1.8	12	-8	1960.2092	1981.3568	1.1
11	-2	1985.7867	2014.0177	1.4	9	6	2009.8057	2100.0623	4.5
13	-10	2042.3730	2057.7755	0.8	10	4	2054.3718	2109.6842	2.7
14	-14	2073.5148	2085.4806	0.6	12	-6	2105.8682	2138.5220	1.6
11	0	2142.5996	2181.1723	1.8	12	-4	2205.6561	2246.2091	1.8
9	8	2225.4718	2367.4964	6.4	13	-8	2248.0682	2273.6043	1.1
10	6	2254.2857	2343.6662	4.0	12	-2	2300.6880	2342.2729	1.8
11	2	2321.8166	2379.8893	2.5	14	-12	2327.8815	2347.2520	0.8
15	-14	2358.3011	2373.6952	0.7	13	-6	2426.1980	2462.6683	1.5
12	0	2437.5023	2483.8501	1.9	10	8	2471.2546	2610.3634	5.6
11	4	2522.2646	2612.4371	3.6	14	-10	2550.8868	2582.7764	1.3
13	-4	2586.5340	2632.2692	1.8	12	2	2613.1078	2676.2794	2.4
15	-12	2631.2804	2655.2931	0.9	10	10	2701.8897	2909.3425	7.7
14	-8	2739.4266	2787.4055	1.8	11	6	2740.4201	2878.1467	5.0
13	-2	2748.1040	2803.2845	2.0	12	4	2813.5345	2906.6328	3.3
14	-6	2880.8433	2946.4582	2.3	13	0	2927.0804	2998.0878	2.4
11	8	2972.8330	3176.4296	6.8	12	6	3032.6894	3171.0323	4.6
13	2	3127.8098	3226.4742	3.2	12	8	3266.7609	3468.4047	6.2

Table 8.3 – *Niveaux d'énergie de para–H_2O obtenus avec l'Hamiltonien de Kyro [28] (colonne $n = 6$). Les énergies obtenues sans considérer les effets de distortion centrifuge sont reportées dans la colonne $n = 1$ ainsi que l'écart relatif entre les deux jeux de données.*

		Energie (cm^{-1})					Energie (cm^{-1})		
j	τ	$n=6$	$n=1$	Diff (%)	j	τ	$n=6$	$n=1$	Diff (%)
1	-1	23.7943	23.7993	0.0	1	1	42.3717	42.4022	0.1
2	-1	79.4963	79.5130	0.0	2	1	134.9018	135.3217	0.3
3	-3	136.7617	136.8890	0.1	3	-1	173.3656	173.5962	0.1
3	1	212.1561	212.6265	0.2	4	-3	224.8383	224.9929	0.1
3	3	285.4192	287.5367	0.7	4	-1	300.3621	300.9183	0.2
5	-5	325.3483	325.7878	0.1	4	1	382.5171	384.5832	0.5
5	-3	399.4581	400.6669	0.3	5	-1	446.5107	448.0948	0.4
6	-5	447.2528	447.8959	0.1	4	3	488.1084	494.6868	1.3
5	1	508.8121	511.2310	0.5	6	-3	552.9119	554.4365	0.3
7	-7	586.2445	587.3688	0.2	5	3	610.3418	616.7051	1.0
6	-1	648.9791	651.9676	0.5	7	-5	704.2157	707.1578	0.4
5	5	742.0761	757.7333	2.1	8	-7	744.1639	745.8504	0.2
6	1	756.7256	763.3239	0.9	7	-3	782.4112	787.3802	0.6
7	-1	842.3574	847.9827	0.7	8	-5	885.6018	889.2353	0.4
6	3	888.5995	903.7650	1.7	9	-9	920.1698	922.7000	0.3
7	1	931.2383	938.9388	0.8	8	-3	1006.1173	1012.2628	0.6
6	5	1045.0572	1076.5289	3.0	7	3	1059.8371	1075.1066	1.4
9	-7	1079.0815	1084.5460	0.5	10	-9	1114.5515	1118.1661	0.3
8	-1	1122.7100	1132.1049	0.8	9	-5	1201.9234	1212.2580	0.9
7	5	1216.1956	1246.7676	2.5	8	1	1255.1688	1271.4680	1.3
9	-3	1282.9207	1296.5732	1.1	10	-7	1293.6356	1300.6700	0.5
11	-11	1327.1114	1332.1597	0.4	9	-1	1360.2373	1374.6886	1.1
7	7	1394.8143	1451.0894	4.0	8	3	1411.6138	1442.0616	2.2
10	-5	1446.1302	1458.0598	0.8	9	1	1477.2996	1496.0998	1.3
11	-9	1524.8488	1534.2914	0.6	12	-11	1557.8487	1564.7148	0.4
10	-3	1581.3376	1597.9356	1.0	8	5	1590.6917	1645.5282	3.4
9	3	1631.3857	1662.8487	1.9	11	-7	1690.6659	1707.6529	1.0
10	-1	1718.7207	1741.2064	1.3	12	-9	1774.7511	1786.8378	0.7
8	7	1789.0441	1881.4120	5.2	13	-13	1806.6705	1815.8203	0.5
9	5	1810.5906	1864.9725	3.0	11	-5	1813.2241	1839.0459	1.4
10	1	1874.9754	1909.0038	1.8	11	-3	1899.0105	1928.8201	1.6
12	-7	1962.5096	1982.8176	1.0	11	-1	1998.9973	2029.7077	1.5
9	7	2009.8057	2100.0624	4.5	13	-11	2042.3094	2057.7503	0.8
10	3	2054.3484	2109.6626	2.7	14	-13	2073.5155	2085.4808	0.6
12	-5	2124.9530	2153.6481	1.4	11	1	2144.0476	2182.8312	1.8
9	9	2225.4718	2367.4964	6.4	13	-9	2246.8875	2272.9679	1.2
10	5	2254.2850	2343.6657	4.0	12	-3	2275.3753	2311.3495	1.6
11	3	2321.9090	2379.9830	2.5	14	-11	2327.9118	2347.2614	0.8
15	-15	2358.3007	2373.6952	0.7	13	-7	2414.7232	2454.6463	1.7
12	-1	2433.8027	2479.3130	1.9	10	7	2471.2546	2610.3634	5.6
11	5	2522.2684	2612.4402	3.6	13	-5	2533.7990	2586.5079	2.1
14	-9	2551.4888	2583.0444	1.2	12	1	2612.8039	2675.9407	2.4
13	-3	2629.3407	2685.4327	2.1	15	-13	2631.2657	2655.2897	0.9
10	9	2701.8897	2909.3425	7.7	11	7	2740.4202	2878.1468	5.0
14	-7	2746.0236	2791.3671	1.7	13	-1	2756.4156	2814.1078	2.1
12	3	2813.5181	2906.6175	3.3	15	-11	2872.2808	2910.9442	1.3
13	1	2927.9435	2999.1454	2.4	11	9	2972.8330	3176.4296	6.8
12	5	3032.6889	3171.0318	4.6	13	3	3127.8681	3226.5356	3.2

Table 8.4 – *Idem que la Table 8.3 pour ortho–H_2O.*

Eléments de matrice de l'Hamiltonien

Le calcul des fonctions propres et valeurs propres de l'Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_{int}$ s'effectue en considérant un développement sur la base des fonctions données par l'expression 8.9. Afin de déterminer les éléments de matrice pour les termes d'ordre > 2, on utilise la relation de fermeture. En notant $\hat{A}$ l'un quelconque des opérateurs $\hat{\jmath}^2$, $\hat{\jmath}_x^2$, $\hat{\jmath}_y^2$ ou $\hat{\jmath}_z^2$, on voit que, pour $n > 1$ et en appliquant $n-1$ relations de fermeture, on a :

$$\langle jK'm|\hat{A}^n|jKm\rangle = \sum_{K_1,\ldots,K_{n-1}} \prod_{i=1}^{n} \langle jK_i m|\hat{A}|jK_{i-1}m\rangle \tag{8.34}$$

avec $K_n \equiv K'$ et $K_0 \equiv K$. A partir des expressions 8.10 à 8.13 donnant les éléments de matrice des opérateurs $\hat{\jmath}^2$, $\hat{\jmath}_x^2$, $\hat{\jmath}_y^2$ et $\hat{\jmath}_z^2$, on voit que seuls les opérateurs $\hat{\jmath}_x^2$ et $\hat{\jmath}_y^2$ couplent des états correspondant à des valeurs de K différentes. Les états couplés vérifient de plus $K' - K = 0, \pm 2$. Donc, dans le cas où $\hat{A} \in \{\hat{\jmath}^2, \hat{\jmath}_z^2\}$, on voit que les éléments de matrice définis suivant 8.34 sont donnés par :

$$\begin{aligned} \langle jK'm|\hat{A}^n|jKm\rangle &= \sum_{K_1,\ldots,K_{n-1}} \prod_{i=1}^{n} \Big(\langle jK_i m|\hat{A}|jK_{i-1}m\rangle \times \delta_{K_i\,K_{i-1}} \Big) \\ &= \langle jKm|\hat{A}|jKm\rangle^n \times \delta_{K'\,K} \end{aligned} \tag{8.35}$$

En considérant l'expression de $\hat{\mathcal{H}}_{int}$ on voit que les opérateurs $\hat{\jmath}_x^2$ et $\hat{\jmath}_y^2$ n'apparaissent qu'à l'ordre 2. Donc, les éléments de $\hat{\mathcal{H}}_{int}$ sont non nuls entre des états vérifiant $K' - K = 0, \pm 2$, et sont donnés par le éléments de l'opérateur $\hat{\jmath}^{2n}\,\hat{\jmath}_z^{2m}\,\hat{\jmath}_\alpha^{2p}$ avec $\alpha \equiv x, y$ et $p = 0, 1$. En utilisant à nouveau la relation de fermeture et en utilisant l'expression 8.35, on obtient :

$$\begin{aligned} \langle jK'm|\hat{\jmath}^{2n}\,\hat{\jmath}_z^{2m}\,\hat{\jmath}_\alpha^{2p}|jKm\rangle &= \langle jK'm|\hat{\jmath}^2|jK'm\rangle^n \times \langle jK'm|\hat{\jmath}_z^2|jK'm\rangle^m \\ &\quad \times \langle jK'm|\hat{\jmath}_\alpha^2|jKm\rangle^p \end{aligned} \tag{8.36}$$

Cette relation et les relations 8.10 à 8.13 permettent de calculer l'ensemble des éléments de couplage de l'Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_{int}$ qui, rappelons le, est défini dans la représentation I^r. En diagonalisant ce Hamiltonien on obtient d'une part les coefficients $c_{\bar{K}}^{j\tau}$ de l'expansion des fonctions d'onde 8.24 et, d'autre part, les valeurs des niveaux d'énergie. Ces dernières sont indépendantes de la représentation adoptée ce qui n'est pas la cas des coefficients $c_{\bar{K}}^{j\tau}$.

8.2.3 Rotation du référentiel

Il a été dit précédemment que le choix de l'orientation des axes du référentiel MF n'était pas imposé par des considérations sur la symétrie de la molécule : il existe alors 6 choix possibles pour l'orientation du repère $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ par rapport au référentiel principal d'inertie $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. L'ensemble de ces choix amène bien entendu à la même détermination des énergies des niveaux rotationnels mais, l'expression des fonctions propres associées, dépend du choix de l'orientation du repère MF. En particulier, lors du traitement de la dynamique de la collision $H_2O - H_2$, les fonctions d'onde doivent être exprimées dans la représentation II^r qui est celle dans laquelle est exprimée la surface d'énergie potentielle.

Le changement d'une représentation *i)* vers une représentation *ii)* se fait en considérant la transformation unitaire :

$$\mathcal{W}_{j\,\Omega\,m}^{\epsilon}(\hat{r}) = \sum_K D_{K\,\Omega}^{j}(\hat{R})\, \mathcal{W}_{jKm}^{\epsilon}(\hat{r}') \tag{8.37}$$

où $\hat{R} = (\alpha, \beta\,\gamma)$ représente les angles d'Euler de la rotation transformant *i)* en *ii)* et où les coordonnées angulaires $\hat{r}'$ et $\hat{r}$ sont respectivement exprimées par rapport aux représentations *i)* et *ii)*.

En effectuant le parallèle avec ce qui a été vu à la section 1.3 (cf. éq. 1.81 et 1.82), on voit que les éléments de matrice entre ces deux représentations sont liés par la relation :

$$\mathcal{M}^{jm}_{\Omega'\Omega} = \sum_{K'K} D^{j\,*}_{K\,\Omega}(\hat{R})\, D^{j}_{K'\,\Omega'}(\hat{R})\, \mathcal{M}^{jm}_{K'K} \tag{8.38}$$

Donc pour obtenir le développement des fonctions d'onde dans la représentation II^r à partir de l'Hamiltonien de Kyrö donné dans la représentation I^r, on applique la relation précédente aux éléments de matrice définis par les expressions 8.36 et les expressions 8.10 à 8.13. Les angles d'Euler permettant de passer de la représentation I^r à la représentation II^r sont $\alpha = 0$ et $\beta = \gamma = \pi/2$.

8.3 Spectroscopie de H_2O

Dans un référentiel SF $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$ lié au centre de masse de la molécule, les forces de raie s'expriment [22] :

$$S(j'\tau' \to j\tau) = \sum_{\beta=X,Y,Z} \sum_{mm'} \left|\langle j'\tau' m' | \mu_\beta | j\tau m\rangle\right|^2 \tag{8.39}$$

où μ_β est la composante de l'opérateur moment dipolaire suivant l'axe β. Afin de déterminer les éléments de matrice du moment dipolaire, il est commode de se placer dans un référentiel MF : si l'on néglige les effets introduits par la vibration, les composantes du moment dipolaire peuvent alors êtres considérées constantes suivant les axes principaux d'inertie. Le calcul des forces de raie, dans cette approximation et pour les toupies symétriques et asymétriques, est présenté en Annexe F.

Les coefficients d'Einstein d'émission spontanée se déduisent ensuite des forces de raie $S(j'\tau' \to j\tau)$ par la relation [22] :

$$A_{j'\tau' \to j\tau} = \frac{64\pi^4}{3hc^3[j']}\, \nu^3_{j'\tau' \to j\tau}\, S(j'\tau' \to j\tau) \tag{8.40}$$

Dans le cas d'une toupie asymétrique, les propriétés de symétrie du moment dipolaire imposent que chaque transition radiative n'est due qu'à l'une des composantes μ_a, μ_b ou μ_c du moment dipolaire. Ceci correspond au fait que chacune de ces composantes est liée à un changement particulier de la symétrie de l'état de rotation de la molécule. Dans la notation de King, la symétrie des états de rotation peut être repérée par la parité des pseudo–nombres quantiques K_- et K_+. Ainsi, les différents types de transitions vérifient :

$$\begin{array}{llll} \Delta K_- = \text{pair} & \Delta K_+ = \text{impair} & \text{si} & \mu_a \neq 0 \\ \Delta K_- = \text{impair} & \Delta K_+ = \text{impair} & \text{si} & \mu_b \neq 0 \\ \Delta K_- = \text{impair} & \Delta K_+ = \text{pair} & \text{si} & \mu_c \neq 0 \end{array} \tag{8.41}$$

et on parle alors de transitions de type a, b ou c.

Afin d'obtenir l'expression des forces de raie pour une toupie asymétrique, il est nécessaire d'avoir accès aux coefficients du développement des fonctions d'onde donné par l'équation 8.19. Il faut donc, dans un premier temps, construire l'Hamiltonien de la molécule (cette étape n'est pas utile pour les toupies symétriques). Si l'on se place par exemple dans la configuration I^r, les forces de raie pour les différents types de transitions sont (cf. Annexe F) :

– pour les transitions de "type a" :

$$S(j'\tau' \to j\tau) \;=\; [j]\mu_a^2 \left| \sum_K c^{j\,\tau}_K\, c^{j'\tau'\,*}_K\, C^{j'\,K}_{j\,K\,1\,0} \right|^2 \tag{8.42}$$

– pour les transitions de "type b" :

$$S(j'\tau' \to j\tau) = \frac{1}{2}[j]\,\mu_b^2 \left| \sum_K c_K^{j\,\tau} \left(c_{K-1}^{j'\tau'\,*}\, C_{j\,K\,1\,-1}^{j'\,K-1} - c_{K+1}^{j'\tau'\,*}\, C_{j\,K\,1\,1}^{j'\,K+1} \right) \right|^2 \tag{8.43}$$

– pour les transitions de "type c" :

$$S(j'\tau' \to j\tau) = \frac{1}{2}[j]\,\mu_c^2 \left| \sum_K c_K^{j\,\tau} \left(c_{K-1}^{j'\tau'\,*}\, C_{j\,K\,1\,-1}^{j'\,K-1} + c_{K+1}^{j'\tau'\,*}\, C_{j\,K\,1\,1}^{j'\,K+1} \right) \right|^2 \tag{8.44}$$

La molécule H_2O

Du fait de l'importance de cette molécule, un grand nombre d'études ont été consacrées à la détermination précise des fréquences de transition, à l'assignation de ces fréquences par rapport aux états de la molécule et au calcul des forces de raie. L'ensemble des travaux effectués rend compte d'un grand nombre de transitions ro–vibrationnelles. Une grande partie des résultats expérimentaux et théoriques est accessible sur la base de données HITRAN[2] [39] et sur celle du JPL[3]. On trouvera notamment sur ces bases de données les références aux nombreux travaux à partir desquels elles sont construites. Afin d'illustrer la complexité et la richesse du spectre de H_2O, les coefficients d'Einstein A_{ul} sont représentés sur la Figure 8.4 et concernent l'ensemble des transitions ro–vibrationnelles de $H_2^{16}O$ disponibles sur la base HITRAN pour la gamme de fréquence 1 THz $< \nu <$ 35 THz.

Le moment dipolaire de la molécule H_2O est entièrement suivant l'axe principal b. Sa valeur est : $\mu_b = 1.8546 \pm 0.0006$ D [8]. Les coefficients d'Einstein déterminés à partir de la formule 8.43 sont donnés dans la Table 8.5, pour quelques transitions de para–H_2O. L'ensemble des fréquences et des coefficients d'Einstein accessibles à partir des paramètres fournis par Kyrö [28] est donné en Annexe F. Ces résultats y sont de plus comparés aux résultats présents sur la base HITRAN.

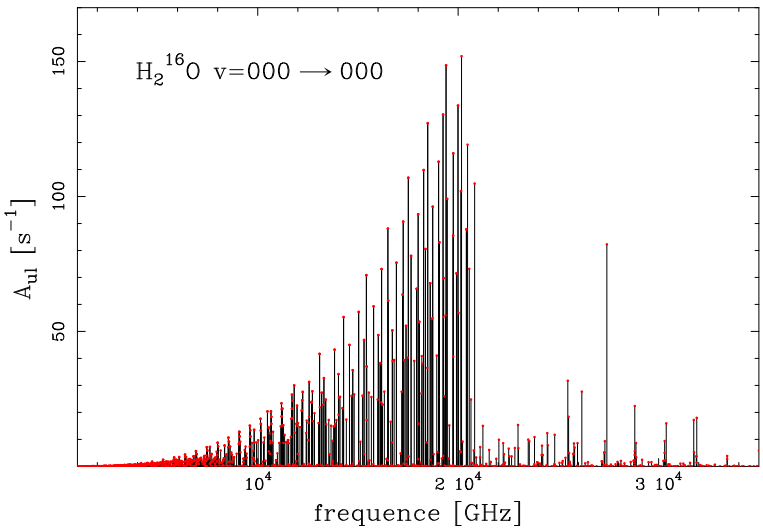
En raison de l'importance des effets de distortion centrifuge, une description précise de l'Hamiltonien ro–vibrationnel permet d'améliorer le calcul des fréquences et des forces de raie, par comparaisons aux méthodes présentées précédemment. Pour la gamme de fréquence couverte au niveau de la Table 8.5, la grande précision des résultats présentés sur la base HITRAN provient notamment des travaux récents effectués par Coudert et al. [9; 29; 15] : en dessous de 24 THz la précision sur la détermination des fréquences est de l'ordre de $\sim$ 3 MHz et au delà, elle est de l'ordre de $\sim$ 30 MHz.

On constate que l'écart entre les données issues des paramètres de Kyrö et les données de HITRAN est en règle générale compatible avec les estimations respectives des erreurs : en prenant l'exemple de para–H_2O, on constate que sur la gamme 100 GHz $< \nu <$ 14.3 THz, on a 23/250 transitions présentant une variation de la fréquence supérieure a 60 MHz. Au delà, c.-à-d. 14.3 THz $< \nu <$ 42 THz, les écarts sont plus importants et on observe 44/143 transitions avec un écart $>$ 60 MHz. L'écart maximum entre les deux jeux de fréquences est rencontré pour la transition $13_2 - 12_6$ et est de 235 MHz. On constate de plus que les écarts les plus importants (de l'ordre de $\sim$ 100 MHz) sont rencontrés pour les transitions concernant les états de nombre quantique principal $j > 12$.

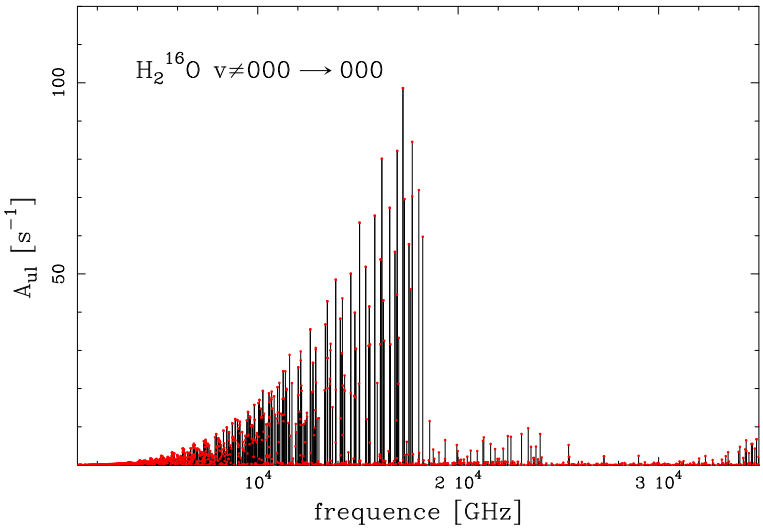
L'accord entre les coefficients A_{ul} est moins satisfaisant, en particulier au delà de 14 THz : pour la gamme 100 GHz $< \nu <$ 14.3 THz, 10/250 transitions présentent des écarts relatifs supérieurs à 20 % et, sur la gamme 14.3 THz $< \nu <$ 42 THz, 34/143 montrent des écarts supérieurs à 50 %. Notons de plus que les écarts sont d'autant plus importants que les coefficients d'Einstein sont faibles.

[2] http ://cfa-www.harvard.edu/HITRAN/
[3] http ://spec.jpl.nasa.gov/

Par comparaison entre les deux jeux de données, il apparaît que plusieurs transitions de ortho– et para–H_2O, au delà de $\nu > 25$ THz, ne sont pas présentes sur la base HITRAN (27 pour para–H_2O et 19 pour ortho–H_2O). Les transitions absentes correspondent en général à des transitions dont les coefficients d'Einstein prédits sont faibles (c.-à-d. $\lesssim 10^{-4}$ s^{-1}) : l'erreur estimée est importante et peut être aussi élevée qu'un facteur 4–5. Une détermination exhaustive des fréquences de transitions et des coefficients d'Einstein pour les niveaux rotationnels de H_2O de nombre quantique $j \leq 50$ et incluant plusieurs niveaux vibrationnels excités est donnée par Barber [2]. Ce travail étend celui effectué par Viti [47]. Le calcul est basé sur une méthode *ab initio* permettant un calcul précis des fonctions d'ondes ro–vibrationnelles. La comparaison de ces résultats avec les transitions référencées sur HITRAN montre un bon accord pour les transitions communes aux deux jeux de données. Cette liste inclut notamment les transitions "manquantes" dans les listes de l'Annexe F.



(a) Transitions rotationnelles dans $v = 000 - 000$



(b) Transitions rotationnelles dans $v \neq 000 - 000$

Figure 8.4 – *Coefficients d'Einstein d'émission spontanée A_{ul} pour les transitions rotationnelles de l'isotope principal de H_2O. La figure (a) indique les transitions dans le niveau vibrationnel fondamental $v = 000 - 000$ et la figure (b) indique les transitions ro–vibrationnelles entre niveaux excités. La gamme de fréquence couverte est 1 THz $< \nu <$ 35 THz et les valeurs sont issues de la base de données HITRAN.*

				$\nu_{j'\tau'\to j\tau}$ (GHz)			$A_{j'\tau'\to j\tau}$ (s^{-1})		
j'	τ'	j	τ	...	HITRAN	$\Delta\nu$ (GHz)	..	HITRAN	ecart(%)
3	-2	2	2	183.3002	183.3101	0.010	0.3582E-05	0.3631E-05	1.38
5	-4	4	0	325.1671	325.1531	-0.014	0.1135E-04	0.1161E-04	2.34
7	2	6	6	437.4183	437.3467	-0.072	0.1973E-04	0.2117E-04	7.28
6	2	5	4	470.9186	470.8891	-0.029	0.3274E-04	0.3440E-04	5.08
5	0	4	4	474.6717	474.6893	0.018	0.4606E-04	0.4764E-04	3.44
8	4	7	6	504.5513	504.4825	-0.069	0.2371E-04	0.2612E-04	10.16
9	4	8	8	645.8079	645.7661	-0.042	0.3994E-04	0.4558E-04	14.13
2	0	2	-2	752.0295	752.0331	0.004	0.7059E-02	0.7083E-02	0.33
10	6	9	8	863.8187	863.8608	0.042	0.7786E-04	0.9346E-04	20.03
9	-6	8	-2	906.2153	906.2060	-0.009	0.2065E-03	0.2184E-03	5.76
4	0	3	2	916.1412	916.1714	0.030	0.5581E-03	0.5686E-03	1.88
5	-2	4	2	970.3114	970.3153	0.004	0.8774E-03	0.8973E-03	2.27
2	-2	1	0	987.9247	987.9268	0.002	0.5838E-02	0.5872E-02	0.58
1	0	0	0	1113.3427	1113.3430	0.000	0.1842E-01	0.1852E-01	0.56
11	6	10	10	1155.1145	1155.1709	0.056	0.1518E-03	0.1961E-03	29.16
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
11	2	10	-6	26497.0459	26496.9915	-0.054	0.3411E-01	0.4416E-01	29.47
9	8	9	-2	26519.2014	26519.1693	-0.032	0.3622E-05	0.1101E-04	203.97
13	0	13	-10	26522.8592	26522.6774	-0.182	0.6908E-03	0.1477E-02	113.81
12	6	11	0	26684.2224	26684.3033	0.081	0.2599E+00	0.2958E+00	13.82
10	10	9	4	26720.6119	26720.6607	0.049	0.1994E-01	0.2222E-01	11.42
11	6	11	-4	26903.0445	26903.1075	0.063	0.1023E-03	0.1585E-03	54.99
8	8	8	-6	27165.7496	...	...	0.2531E-06	...	...
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
10	10	9	0	36781.7389	36781.7720	0.033	0.2181E-04	0.2729E-04	25.14
11	4	10	-8	36851.8353	36851.7822	-0.053	0.6110E-04	0.1093E-03	78.90
9	8	8	-4	37250.9597	...	...	0.3724E-06	...	...
11	8	10	0	37417.8635	37417.7538	-0.110	0.1492E-03	0.8042E-04	-46.10
11	8	11	-6	38306.3466	...	...	0.6129E-06	...	...
12	8	11	-2	38402.6403	...	...	0.5919E-03	...	...
11	6	10	-6	39046.4641	39046.5322	0.068	0.2597E-04	0.2629E-04	1.24
13	2	13	-12	39606.7157	...	...	0.3109E-06	...	...
10	6	9	-8	39994.5400	...	...	0.3310E-06	...	...
13	2	12	-10	40567.7236	40567.5155	-0.208	0.1686E-03	0.2257E-03	33.83
13	0	12	-12	41048.6326	41048.5076	-0.125	0.3349E-04	0.9278E-04	177.04
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

Table 8.5 – *Fréquences de transition et coefficients d'Einstein déterminés à partir de l'Hamiltonien de Kyrö [28] et pour quelques transitions de para–H_2O. Les valeurs calculées sont comparées à celles issues de la base de données HITRAN.*

Chapitre 9

Dynamique collisionnelle de H_2O – H_2

9.1 Théorie : dynamique toupie asymétrique – molécule linéaire

Au chapitre 1, il est discuté de l'établissement des équations de la dynamique pour le cas des collisions entre deux molécules possédant un moment de rotation. Les équations sont alors développées dans le cas particulier où les deux molécules sont des molécules linéaires. Dans le cas présent où l'une des molécules est une molécule asymétrique, deux modifications sont à apporter à l'Hamiltonien du système : l'expression de l'Hamiltonien de rotation de la molécule et celle du potentiel d'interaction.

Les Hamiltoniens des différents types de toupies et dans l'approximation du rotateur rigide ont été présentés à la section précédente. Dans le cas particulier de H_2O, les effets de la distortion centrifuge entraînent des changements importants dans l'évaluation des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde associées. Le Hamiltonien effectif de Kyrö [28] prenant en compte les effets de distortion centrifuge et utilisé dans le cas présent est décrit à la section précédente. Dans le cas des collisions entre deux molécules linéaires, le potentiel d'interaction dépend de 4 degrés de liberté (dans un référentiel Body–Fixed). Dans le cas présent, l'orientation de la molécule asymétrique par rapport à un repère Space–Fixed est définie par 3 angles (au lieu de 2 dans le cas d'une molécule linéaire) et le potentiel d'interaction est donc décrit par rapport à 5 degrés de liberté.

L'Hamiltonien du système collisionnel est :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\hat{l}^2}{2\mu r^2} + \mathcal{H}_{int} + \frac{\hat{j}_2^2}{2I_2} + \hat{V}_{int}(\vec{r}, \hat{\rho}_1, \hat{\rho}_2) \tag{9.1}$$

où $\mathcal{H}_{int}$ est l'Hamiltonien de H_2O et où $\hat{\rho}_1 \equiv (\alpha, \beta, \gamma)$ désigne les angles d'Euler dont dépendent les fonctions propres de $\mathcal{H}_{int}$. Les autres quantités apparaissant dans cette équation ont la même signification qu'à la section 1.2.2.

Afin d'obtenir l'expression de l'équation gouvernant le comportement radial, on adopte un développement en ondes partielles, c.-à-d. que l'on utilise la base des fonctions propres de l'Hamiltonien $\mathcal{H}_{int}$ pour exprimer les solutions de $\hat{\mathcal{H}}$. Les fonctions propres de $\mathcal{H}_{int}$ sont obtenues à partir de celles des toupies symétriques (cf. éq. 8.9 et 8.19). L'expression de ces dernières qui est donnée à la section précédente correspond à la convention de Edmonds (qui est la plus couramment utilisée). Dans le cas présent, nous utilisons une autre convention pour les fonctions d'onde des toupies symétriques qui est celle de Silver : précédemment, l'excitation de H_2O par collision avec H_2 a été étudiée par Phillips [34; 35] avec cette dernière convention et nous adoptons donc celle–ci afin de simplifier la comparaison. Nous définissons donc les fonctions d'onde des toupies symétriques suivant :

$$\mathcal{W}_{jKm}(\hat{R}) = \sqrt{\frac{[j]}{8\pi^2}}\, D^j_{Km}(\hat{R}) \tag{9.2}$$

et la fonction d'onde adaptée en parité est :

$$\mathcal{W}^{\epsilon}_{j_1\tau_1 m_1}(\hat{R}) = \sum_{\bar{K}\geq 0} \frac{1}{1+\delta_{\bar{K}\,0}} \left[c_{\bar{K}}^{j_1\tau_1} \left(\mathcal{W}_{j_1\bar{K}m_1}(\hat{R}) + \epsilon'_{j_1\,\tau_1}\, \mathcal{W}_{j_1-\bar{K}m_1}(\hat{R}) \right) \right] \tag{9.3}$$

Notons que comme il a été vu à la section 8.1, les coefficients $c_{\bar{K}}^{j\tau}$ apparaissant dans cette expression sont non nuls uniquement pour une parité donnée de $\bar{K}$. De plus, la considération de la statistique de spin appliquée aux noyaux d'hydrogène de H_2O montre que cette fonction d'onde est correctement symétrisée par rapport à l'échange des deux noyaux d'hydrogène. On définit ensuite, sur la base des fonctions propres de l'Hamiltonien interne, les fonctions angulaires (cf. éq. 1.28) :

$$\mathcal{Y}_{\alpha l}^{JM\,\epsilon}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) = \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m_{12} m_l}} C_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2}^{j_{12}\,m_{12}}\, C_{j_{12}\,m_{12}\,l\,m_l}^{JM}\, \mathcal{W}_{j_1\tau_1 m_1}^{\epsilon}(\hat{\rho}_1)\, Y_{j_2 m_2}(\hat{\rho}_2)\, Y_{l m_l}(\hat{r}) \tag{9.4}$$

où l'index α est utilisé afin de désigner l'ensemble des (pseudo–)nombres quantiques j_1, τ_1, j_2 et j_{12}. La procédure amenant à l'équation radiale est ensuite similaire à celle présentée à la section 1.2.2. En adoptant le développement en ondes partielles :

$$\Phi_{\alpha l}^{JM\,\epsilon}(\vec{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) = \frac{1}{r}\sum_{\alpha' l'} \Psi_{\alpha' l';\,\alpha\, l}^{J}(r)\, \mathcal{Y}_{\alpha' l'}^{JM\epsilon}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) \tag{9.5}$$

on obtient l'équation radiale :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + k_{j_1'' \tau_1'' j_2''}^2 - \frac{l''(l''+1)}{r^2}\right] \Psi_{\alpha'' l'';\,\alpha\, l}^{J}(r) = \sum_{\alpha' l'} \left\langle \alpha'' l'';\, J\epsilon \,|U|\, \alpha' l';\, J\epsilon \right\rangle \Psi_{\alpha' l';\alpha l}^{J}(r) \tag{9.6}$$

avec les termes de couplage par le potentiel définis par :

$$\left\langle \alpha'' l'';\, J\epsilon \,|U|\, \alpha' l';\, J\epsilon \right\rangle = \frac{2\mu}{\hbar^2} \iiint \mathcal{Y}_{\alpha'' l''}^{JM\epsilon *}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\, \hat{V}_{int}\, \mathcal{Y}_{\alpha' l'}^{JM\epsilon}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\, \mathrm{d}\hat{\rho}_1\, \mathrm{d}\hat{\rho}_2\, \mathrm{d}\hat{r} \tag{9.7}$$

Afin de résoudre le système d'équations correspondant à la relation 9.6, on impose que le comportement asymptotique de la fonction d'onde vérifie (cf. éq. 1.58) :

$$\Psi_{\alpha' l';\,\alpha\, l}^{J}(r) \underset{r\to\infty}{\sim} \delta_{\alpha\,\alpha'}\, \delta_{l l'}\, \mathrm{e}^{-ik_\alpha r} - i^{-l-l'} \sqrt{\frac{k_\alpha}{k_{\alpha'}}}\, S_{\alpha' l';\,\alpha\, l}^{J}\, \mathrm{e}^{ik_{\alpha'} r} \tag{9.8}$$

et l'amplitude de diffusion est alors donnée par (cf. éq. 1.66) :

$$\begin{aligned} &f(j_1'\tau_1' m_1' j_2' m_2';\, j_1\tau_1 m_1 j_2 m_2|\hat{r}) = \\ &\sum_{\substack{j_{12}\, l \\ j_{12}'\, l'}} \sum_{\substack{J\, M \\ m_{l'} m_{12}'}} i^{l-l'} \sqrt{\frac{\pi}{k_\alpha k_{\alpha'}}} [l]^{\frac{1}{2}}\, C_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2}^{j_{12}\,m_1+m_2}\, C_{j_{12}\,m_1+m_2\,l\,0}^{J\,M}\, C_{j_1'\,m_1'\,j_2'\,m_2'}^{j_{12}'\,m_{12}'}\, C_{j_{12}'\,m_{12}'\,l'\,m_l'}^{J\,M}\, T_{\alpha' l';\,\alpha\, l}^{J} Y_{l'\,m_l'}(\hat{r}) \end{aligned} \tag{9.9}$$

A partir de cette dernière relation, on obtient finalement que les sections efficaces d'états à états sont données par la relation [35] :

$$\sigma(j_1'\tau_1' j_2';\, j_1\tau_1 j_2) = \frac{\pi}{[j_1' j_2'] k_{j_1'\tau_1' j_2'}^2} \sum_{\substack{j_{12}\, j_{12}' \\ J\, l\, l'}} [J]\, \left|T_{\alpha' l';\,\alpha\, l}^{J}\right|^2 \tag{9.10}$$

Eléments de couplage par le potentiel

En SF, le potentiel d'interaction d'une molécule asymétrique et d'une molécule linéaire s'exprime suivant [34] :

$$\begin{aligned} V_{int}(\vec{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2,) = &\frac{1}{1+\delta_{q_1\,0}} \sum_{p_1\,q_1\,p_2\,p} A_{p_1\,q_1\,p_2\,p}(r) \sum_{r_1\,r_2\,r} \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ r_1 & r_2 & r \end{pmatrix} \\ &\times Y_{p_2\,r_2}(\hat{\rho}_2)\, Y_{p\,r}(\hat{r})\, \left[D_{q_1 r_1}^{p_1}(\hat{\rho}_1) + (-1)^{p_1+q_1+p_2+p}\, D_{-q_1 r_1}^{p_1}(\hat{\rho}_1)\right] \end{aligned} \tag{9.11}$$

A partir de cette expression pour le potentiel et en utilisant la définition des fonctions angulaires données par 9.4, on obtient que les termes de couplage par le potentiel sont (cf. Annexe B) :

$$\begin{aligned}
\left\langle \alpha'' l''; J\epsilon \left| U \right| \alpha' l'; J\epsilon \right\rangle &= \frac{2\mu}{\hbar^2} \sum_{\bar{q}_1 \geq 0} \sum_{p_1\, p_2\, p} (-1)^{J+j'_1-j'_2+j_{12}-p}\, V_{p_1\, q_1\, p_2\, p}\,(r) \qquad (9.12)\\
&\times [j_1 j'_1 j_2 j'_2 l l' j_{12} j'_{12} p p_2]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_2 & p_2 & j'_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & p \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l & l' & p \\ j'_{12} & j_{12} & J \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j'_{12} & j'_1 & j'_2 \\ j_{12} & j_1 & j_2 \\ p & p_1 & p_2 \end{Bmatrix}\\
&\times \sum_{\bar{K} \geq 0} (-1)^{\bar{K}} \frac{1}{1+\delta_{\bar{K}\,0}} a^{j_1}_{\tau_1\,\bar{K}} \sum_{\bar{K}' \geq 0} \frac{1}{1+\delta_{\bar{K}'\,0}}\, a^{j'_1}_{\tau'_1 \bar{K}'} \left(\left\{ \mathcal{G}^{\bar{q}_1}_{\bar{K}\,\bar{K}'} \left[1 + (-1)^{j_1+p_1-j'_1}\, \epsilon'_{j_1\tau_1}\, \epsilon'_{j'_1\tau'_1} \right] \right.\right.\\
&\left.\left. + \epsilon'_{j'_1\tau'_1} \mathcal{G}^{\bar{q}_1}_{\bar{K}\,-\bar{K}'} \left[1 + (-1)^{j_1+p_1-j'_1}\, \epsilon'_{j_1\tau_1} \right] \right\} \right)
\end{aligned}$$

avec : $V_{p_1\, q_1\, p_2\, p}(r) = \left[2\pi \left(1+\delta_{q_1\,0}\right)^2 \right]^{-1} A_{p_1\, q_1\, p_2\, p}(r)$, et :

$$\mathcal{G}^{\bar{q}_1}_{\bar{K}\,\bar{K}'} = \begin{pmatrix} j_1 & p_1 & j'_1 \\ -\bar{K} & \bar{q}_1 & \bar{K}' \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} j_1 & p_1 & j'_1 \\ -\bar{K} & -\bar{q}_1 & \bar{K}' \end{pmatrix} \qquad (9.13)$$

Les valeurs possibles pour les différents indices sont restreintes par les symétries des molécules. La symétrie d'inversion impose que $p_1 + p_2 + p$ soit pair et la distinction entre les états ortho et para de H_2 entraîne que p_2 est pair [37]. Cette dernière contrainte caractérise notamment le fait qu'il ne peut y avoir de transitions inélastiques non–réactives entre les états ortho et para de H_2. De plus, la symétrie C_2 de H_2O contraint les valeurs prises par $\bar{q}_1$ aux valeurs paires [37].

9.2 Calculs de dynamique : sections efficaces rotationnelles

La molécule d'eau est présente dans l'univers dans des environnements variés (p. ex. régions de formation d'étoiles, enveloppes circumstellaires, comètes, planètes ...) couvrant ainsi une gamme de températures allant de quelques Kelvins à plusieurs milliers de Kelvins. Dans les régions froides ainsi que, par exemple, dans les atmosphères circumstellaires, la molécule H_2 est parmi les espèces les plus abondantes. Pour cette raison, le système collisionnel H_2O – H_2 a déjà été le sujet d'études [35; 36; 13; 26] : les taux de collisions actuellement disponibles couvrent la gamme 5–140 K. Du fait de l'existence de ces taux et en raison de l'importance de la molécule d'eau, l'enjeu du travail actuel est : d'une part, d'étendre à de plus hautes températures la gamme de température déjà couverte, de calculer les taux de collision pour un plus grand nombre de niveaux rotationnels et d'autre part, l'objectif est d'obtenir la meilleure précision possible. Ce dernier point a motivé le calcul d'une surface de potentiel très précise que nous utilisons pour les calculs de dynamique collisionnelle.

9.2.1 Surface d'énergie potentielle (SEP)

La dynamique collisionnelle de H_2O – H_2 a auparavant été étudiée par Phillips et al. [35; 36]. Cette étude se basait sur une surface de potentiel (SEP) calculée au niveau MP4(SDTQ) (voir référence [34] pour les détails de la SEP). Le calcul de la SEP suppose de plus que les molécules sont des rotateurs rigides avec, pour H_2O, une géométrie à l'équilibre déterminée expérimentalement et caractérisée par la distance $r_{OH} = 0.9572$ Å et par l'angle $\widehat{HOH} = 104.52^\circ$ [27].

L'importance de la molécule d'eau a récemment motivé le calcul d'une SEP plus précise que celle calculée par Phillips [34]. En particulier, la SEP utilisée dans ce travail qui a été déterminée par Faure et al. [14] à partir de calculs CCSD(T), inclue plusieurs améliorations par rapport au calcul de Phillips. D'une part, une limitation inhérente aux calculs *ab initio* se basant sur une approche

supra–moléculaire est *l'erreur de superposition de base*, c.-à-d. l'erreur induite par le nombre fini d'orbitales moléculaires considérées dans le calcul. Les méthodes *explicitement corrélées* permettent de réduire cette erreur en introduisant une correction "simulant" la limite d'une base infinie. Parmi elles, la méthode R12 utilisée par Faure et al. [14] a montré son efficacité et permet d'obtenir une description de l'interaction dont la précision est estimée à ~ 1 cm^{-1}. D'autre part, la SEP de Faure [14] prend en compte les modes de vibrations des niveaux fondamentaux de H_2O et H_2.

La procédure adoptée pour le calcul de la SEP est la suivante : une surface Rigid–Body à $5D$ (nommée par la suite surface RB) est tout d'abord calculée avec la géométrie à l'équilibre de H_2O décrite par les paramètres (déterminés théoriquement) $r_{OH} = 0.9573$ Å et $\widehat{HOH} = 104.22°$. Cette surface est ensuite calibrée par rapport à une grille de points calculés au niveau CCSD(T)-R12 (nommée surface $5D + R12$). Cette dernière surface est ensuite étendue à $9D$, c.-à-d. que en plus des 5 degrés de liberté précédents, les 2 distances r_{OH} et l'angle $\widehat{HOH}$ pour H_2O ainsi que la distance r_{HH} pour H_2 sont autorisés à varier. Enfin la surface $9D$ est moyennée par rapport aux fonctions d'onde décrivant les modes de vibrations de H_2O et H_2 (SEP nommée surface $\langle 9D + R12 \rangle$). La Figure 9.1

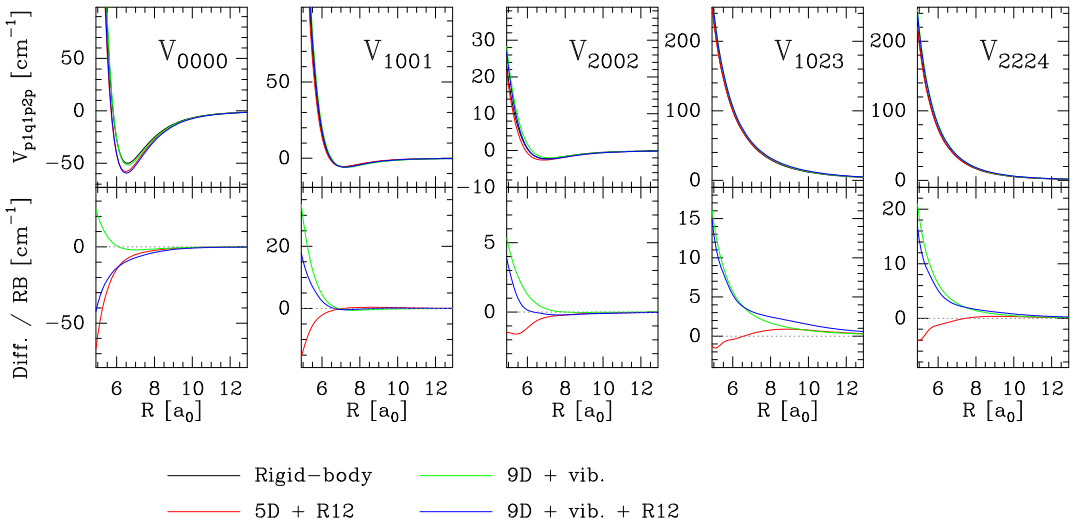


Figure 9.1 – *Influence de la prise en compte de la moyenne vibrationnelle et de la correction $R12$ sur les coefficients radiaux $V_{p_1 q_1 p_2 p}$ avec $p_1\, q_1\, p_2\, p$ = 0000, 1001, 2002, 1023 et 2224. Les coefficients radiaux sont comparés à ceux de la surface RB.*

et la Table 9.1 présentent des points de comparaison entre la surface RB et la surface $\langle 9D + R12 \rangle$. La Figure 9.1 montre l'influence des différentes corrections apportées à la surface RB. La Table 9.1 compare les influences respectives de la correction R12 et de la moyenne vibrationnelle. Dans cette table, les seuls termes du potentiel retenus sont ceux pour lesquels les écarts sont supérieurs à 0.3 cm^{-1} au delà de 6 a_0. On constate que l'influence des différentes corrections est surtout importante à courte distance, c.-à-d. $r \lesssim 9\, a_0$. La correction R12 entraîne globalement une diminution des coefficients radiaux pour les distances $r < 7\, a_0$. L'influence de la moyenne vibrationnelle pour $r < 7\, a_0$ est en général opposée à celle de la correction R12 et accroît les valeurs des coefficients radiaux. Au delà de $7\, a_0$, l'influence de la moyenne vibrationnelle est similaire à celle de la correction R12 et on constate un abaissement des valeurs des termes attractifs et une augmentation des termes répulsifs (coefficients V_{1023}, V_{2224} et V_{3225}). Une discussion plus approfondie des caractéristiques de ces différentes surfaces est donnée par Wernli [49].

				$\langle V^{9D}_{p_1q_1p_2p}(r)\rangle_{vib} - V^{RB}_{p_1q_1p_2p}(r)$					$V^{5D+R12}_{p_1q_1p_2p}(r) - V^{RB}_{p_1q_1p_2p}(r)$				
p_1	q_1	p_2	p	$6\,a_0$	$7\,a_0$	$9\,a_0$	$11\,a_0$	$13\,a_0$	$6\,a_0$	$7\,a_0$	$9\,a_0$	$11\,a_0$	$13\,a_0$
0	0	0	0	0.7	-2.0	-0.7	-0.2	-0.1	-14.6	-5.1	-1.0	-0.2	-0.1
0	0	2	2	0.3	-0.4	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.4	0.3	0.1	0.0
1	0	0	1	4.5	-0.2	-0.3	-0.1	0.0	-2.1	-0.1	0.4	0.1	0.0
1	0	2	3	5.7	2.8	1.1	0.5	0.3	-0.4	0.3	0.9	0.6	0.3
2	0	0	2			...			-1.1	-0.4	-0.1	-0.1	0.0
2	0	2	4	-0.6	-0.3	-0.1	0.0	0.0			...		
2	2	0	2	1.4	-0.6	-0.2	0.0	0.0	2.3	0.6	0.3	0.1	0.0
2	2	2	4	6.3	2.7	0.8	0.3	0.1	-1.2	-0.3	0.4	0.2	0.1
3	0	2	5	-2.3	-0.8	-0.2	-0.1	0.0			...		
3	2	2	5	3.2	1.1	0.3	0.1	0.0			...		
4	0	2	6	-1.0	-0.3	0.0	0.0	0.0			...		
4	2	2	6	0.9	0.3	0.0	0.0	0.0			...		
4	4	2	6	1.3	0.4	0.1	0.0	0.0			...		

Table 9.1 – *Comparaison entre les coefficients radiaux de la surface $9D$ moyennée sur la vibration et de la surface $5D$ corrigée par la methode $R12$ par rapport à la surface RB. Sont indiqués les termes pour lesquels la différence à $r > 6\ a_0$ est supérieure à 0.3 cm^{-1}.*

9.2.2 Convergence de base

A la section 6.2.3, il a été vu que l'un des paramètres qu'il est important de contrôler afin d'obtenir une bonne précision sur les sections efficaces est la base rotationnelle. Dans le cas des collisions H_2O–H_2, nous avons constaté que la convergence n'est atteinte que si l'on inclut un grand nombre de canaux fermés pour H_2O et associés au premier niveau rotationnel excité de H_2, bien que ces niveaux soient énergétiquement inaccessibles à basse énergie. Comme il est souligné dans l'annexe G.5, l'influence des canaux fermés dépend de l'espèce de H_2 qui est considérée : si l'on considère les collisions avec les espèces para et ortho de H_2, on constate que la convergence par rapport au nombre de canaux inclus, respectivement dans $j_2 = 2$ et $j_2 = 3$, évolue de manière similaire si l'on considère les variations absolues des sections efficaces. Néanmoins, la plus faible magnitude des sections avec para–H_2 conduit à une erreur relative plus importante que pour ortho–H_2. Afin de caractériser l'influence de la troncature de base, nous présentons ici un test caractéristique qui a été effectué pour le système ortho–H_2O / ortho–H_2. La convergence de base est discutée en distinguant les transitions dont la magnitude est la plus élevée des transitions les plus faibles. On introduit pour cela le critère :

$$\sigma(j\tau \to j'\tau') < \mathcal{C} \sum_{\substack{j'\tau' \\ E_{j'\tau'} > E_{j\tau}}} \sigma(j\tau \to j'\tau') \tag{9.14}$$

où $\mathcal{C}$ définit les transitions ayant un flux "faible" par rapport au flux total associé aux transitions en excitation depuis le niveau $j\tau$. Dans le cas présent, nous choisissons $\mathcal{C} = 0.05$. Cette distinction entre les transitions de fortes et faibles magnitudes amène dans la suite à discuter le comportement des sections efficaces en terme de variations relatives pour les sections "fortes" et en terme de variations absolues pour les transitions considérées comme "faibles". Deux critères de convergence, plus ou moins contraignant sont alors considérés :

- (1) mieux de 1% sur les transitions importantes et mieux de 0.01 Å^2 sur les transitions faibles.
- (2) mieux de 5% et 0.05 Å^2

Le test présenté ici a été effectué à une énergie totale de 532 cm^{-1} avec une base $B(7,3)$[1], en dehors du test n° 7 obtenu avec une base $B(8,3)$, ce dernier calcul servant de référence lors des comparaisons. Le nombre de transitions inélastiques en excitation est de 78. A cette énergie, 13 niveaux de H_2O sont ouverts (le dernier niveau ouvert est le niveau 5_{14}) et le premier niveau excité de ortho–H_2 n'est pas énergétiquement accessible. Les calculs effectués sont donnés dans la Table 9.2 et ceux–ci diffèrent par l'énergie maximale des niveaux qui sont inclus dans le calcul pour $j_2 = 1$ et $j_2 = 3$: pour chaque niveau rotationnel de H_2, les niveaux inclus vérifient $E_{j_1\tau_1} + E_{j_2} < E_{cut}(j_2)$.

	$E_{cut}(j_2 = 1)$ (nb.can.)	$E_{cut}(j_2 = 3)$ (nb.can.)	temps
1	1100 (28)	1100 (12)	15.1
2	1100 (28)	1200 (16)	30.2
3	1000 (26)	1300 (19)	39.4
4	1100 (28)	1300 (19)	45.2
5	1200 (30)	1300 (19)	48.5
6	1000 (26)	1400 (21)	41.2
7	1200 (30)	1450 (24)	92.6

Table 9.2 – *Tests de convergence en base effectués à $E = 532$ cm^{-1}. Les tests correspondent à une base $B(7,3)$ et le nombre de canaux inclus (indiqués entre parenthèses) varie en fonction des énergies maximales $E_{cut}(j_2 = 1)$ et $E_{cut}(j_2 = 3)$. Les temps de calcul indiqués sont ceux de l'IDRIS.*

	(1)	(2)	ecart max*(%)
1	40	9	9.2
2	28	6	8.4
3	18	3	5.9
4	18	3	5.7
5	17	3	5.7
6	7	1	4.5

Table 9.3 – *Nombre de transitions, sur un total de 78 transitions inélastiques en excitation, pour lesquelles les variations sont considérées par rapport à deux critères : (1) $< 1\%$ et < 0.01 Å^2 (1ère col.) et (2) $< 5\%$ et < 0.05 Å^2 (2ème col.). Chacune des lignes compare les résultats de deux calculs et donne le nombre de transitions pour lesquels les deux critères précédents ne sont pas vérifiés.*
* *sur les transitions importantes.*

Notons de plus que les calculs sont effectués pour les 25 premières ondes partielles : les temps indiqués dans la Table 9.2 correspondent donc à des calculs incomplets car à cette energie, la convergence avec DTOL = 0.005 est obtenue en incluant les ondes partielles jusque $J = 58$.

En considérant les résultats donnés dans la Table 9.3, on voit que la convergence dépend fortement du nombre de canaux inclus dans $j_2 = 3$: les tests 3, 4 et 5 permettent tout d'abord de voir que la convergence est obtenue en incluant ~ 13 canaux fermés dans $j_2 = 1$. Ensuite, la comparaison des résultats des tests 3 et 6 permet de voir qu'une convergence à mieux de 5% nécessite un minimum de 21 canaux dans $j_2 = 3$.

Les résultats obtenus pour ce test à 532 cm^{-1} sont caractéristiques des tests effectués à d'autres energies. Les calculs sont donc menés en incluant 12 canaux fermés dans $j_2 = 1$ et 9 canaux supplémentaires dans $j_2 = 3$ au delà du dernier canal ouvert dans $j_2 = 1$. Ce critère de convergence est applicable aux collisions de l'ensemble des symétries.

[1] La notation $B(a_1, a_2)$ signifie que les nombres quantiques maximums des niveaux qui sont considérés pour les deux molécules sont respectivement $j_1 = a_1$ et $j_2 = a_2$.

9.2.3 Influence de la SEP

La Figure 9.2 compare les sections efficaces du système collisionnel ortho–H_2O / ortho–H_2 obtenues avec deux surfaces : la SEP RB et la SEP $\langle 9D + R12 \rangle$. La différence entre les grilles en énergie s'explique par rapport aux besoins pour lesquels les deux séries de calcul on été effectuées : les sections correspondant à la SEP RB ont été calculées par M.-L. Dubernet et A. Grosjean dans une étude préliminaire visant à comparer l'influence de la surface de potentiel sur les taux de collision [13; 26]. Les taux obtenus avec la SEP RB de Faure et al. [14] sont alors comparés aux taux obtenus à partir de la SEP de Phillips [34] et avec la même précision sur les calculs de dynamiques. La mise à disposition de la surface $\langle 9D + R12 \rangle$ qui est d'une précision accrue a ultérieurement motivé un nouveau calcul pour les sections efficaces. Un travail de comparaison entre les résultats obtenus à

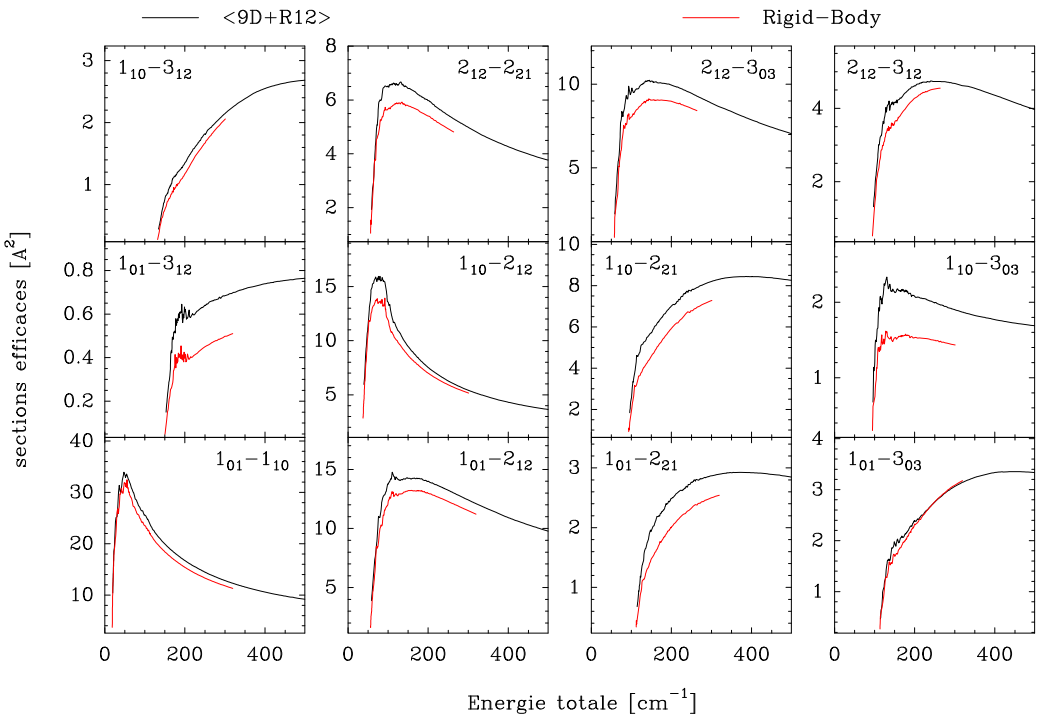


Figure 9.2 – *Comparaisons des sections efficaces connectant les 5 premiers niveaux rotationnels de ortho–H_2O pour les collisions avec ortho–H_2. Sont comparées les sections obtenues avec la surface RB et la SEP $\langle 9D + R12 \rangle$ de Faure [14].*

partir de ces différentes surfaces a été effectué par M.-L. Dubernet (cf. Annexe G.5). En particulier, les influences respectives de la correction R12 et de la moyenne vibrationnelle sont mises en avant.

Pour les collisions avec para–H_2, les sections efficaces sont principalement affectées par la correction vibrationnelle. Pour l'ensemble des énergies considérées lors des tests (cf. G.5) on constate que la correction R12 entraîne des variations comprises entre 3 et 30% sur les sections efficaces. L'influence de la correction vibrationnelle amène à des différences plus importantes, c.-à-d. allant jusqu'à un facteur 2 à basse énergie et de l'ordre de 20-30% à plus haute énergie et pour les transitions de plus forte magnitude. Finalement, l'effet global qu'entraînent ces deux corrections sur les sections efficaces avec para–H_2 peut aller jusqu'à un facteur 2 à $E \sim 100$ cm^{-1} et est typiquement de l'ordre de 50% à $E \sim 400$ cm^{-1}.

Pour les collisions avec ortho–H_2, les deux corrections amènent à des variations équivalentes sur les sections efficaces. Les variations absolues sont du même ordre de grandeur que pour para–H_2 ce qui correspond à des variations relatives plus faibles du fait de la plus grande magnitude des sections avec ortho–H_2. L'inclusion de l'ensemble des corrections conduit typiquement à des variations de

l'ordre de 10%.

9.2.4 Collisions avec ortho/para–H_2

La Figure 9.4 montre les sections efficaces de ortho–H_2O pour les collisions avec les espèces para et ortho de H_2. Sur cette figure, on constate que les sections avec ortho–H_2 sont plus importantes que les sections avec para–H_2 et, les différences sont d'autant plus grandes que l'énergie cinétique de la collision est faible. On remarquera de plus que les sections avec para–H_2 présentent une structure de résonance qui s'étend sur environ 100 cm^{-1} alors que dans le cas de ortho–H_2, les résonances sont quasiment absentes. Ceci suggère que l'origine des différences provient de la SEP.

Si, en première approximation on ne considère que les niveaux fondamentaux des deux symétries de H_2 dans le traitement de la dynamique de la collision, on remarque à partir de l'expression 9.12 des éléments de couplage du potentiel que pour les collisions où $j_2 = j_2' = 0$, les seuls éléments non nuls sont ceux pour lesquels $p_2 = 0$. On voit de la même manière que dans le cas où $j_2 = j_2' = 1$, les éléments non nuls vérifient $p_2 = 0, 2$. La Figure 9.3 montre les termes intervenant dans les collisions avec les deux espèces et pour lesquels $p_1 \leq 2$. En particulier, on constate que pour les collisions avec ortho–H_2, les termes V_{1023} et V_{2224} sont purement répulsifs et dominent en magnitude les termes liés à l'interaction entre le dipôle ($p_1 = 1$) et le quadrupole ($p_1 = 2$) de H_2O et le quadrupole de H_2 ($p_2 = 2$). Ceci entraîne que dans le cas des collisions avec ortho–H_2, la collision va se produire à des distances plus grandes que dans le cas des collisions avec para–H_2.

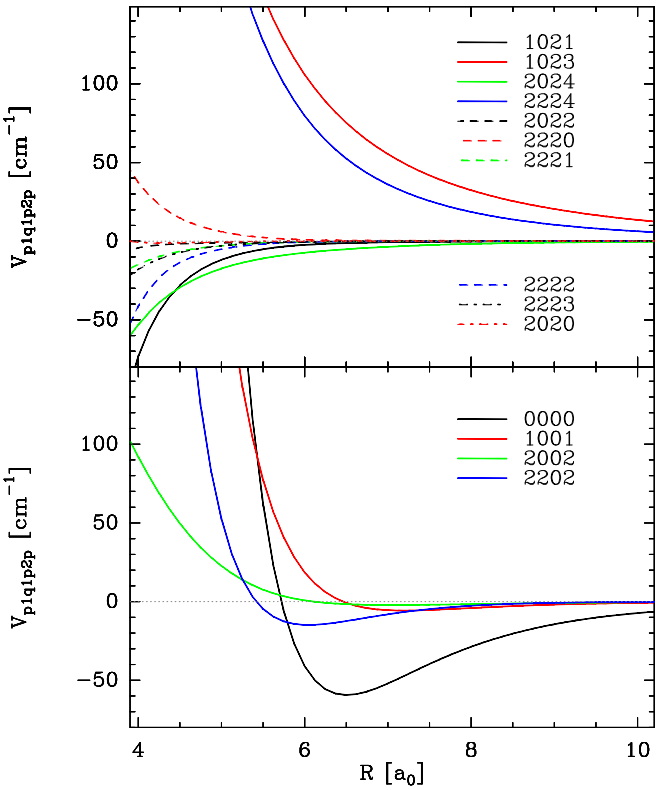


Figure 9.3 – *Termes du potentiel intervenant dans les collisions avec para–H_2 ($p_2 = 0$) et ortho–H_2 ($p_2 = 0, 2$)*

Cette restriction sur le domaine de r accessible lors de la collision va d'autant plus influencer la dynamique de la collision que l'énergie cinétique est faible, et ceci en raison du terme centrifuge. Dans le cas des collisions avec para–H_2, les collisions se passent à "courtes distances", et la contribution majoritaire aux sections efficaces provient des ondes partielles de "bas" J. Lorsque le moment total J augmente, les courtes distances deviennent moins accessibles en raison de la présence du terme centrifuge répulsif. La collision devient alors dominée par le comportement à grande distance où les termes de couplage par le potentiel sont faibles en magnitude.

En revanche, pour les collisions avec ortho–H_2, les termes répulsifs V_{1023} et V_{2224} interviennent même aux grandes distances, ce qui permet un transfert de moment efficace pour les "grandes" valeurs de J, ce qui se répercute sur la magnitude des ondes partielles : les ondes partielles correspondant à des valeurs de J élevées sont alors plus grandes que les ondes partielles équivalentes pour les collisions avec para–H_2. De plus, la nature répulsive de ces termes implique que la région du puits de potentiel n'est pas atteinte lors de la collision : ceci entraîne que les couplages avec les

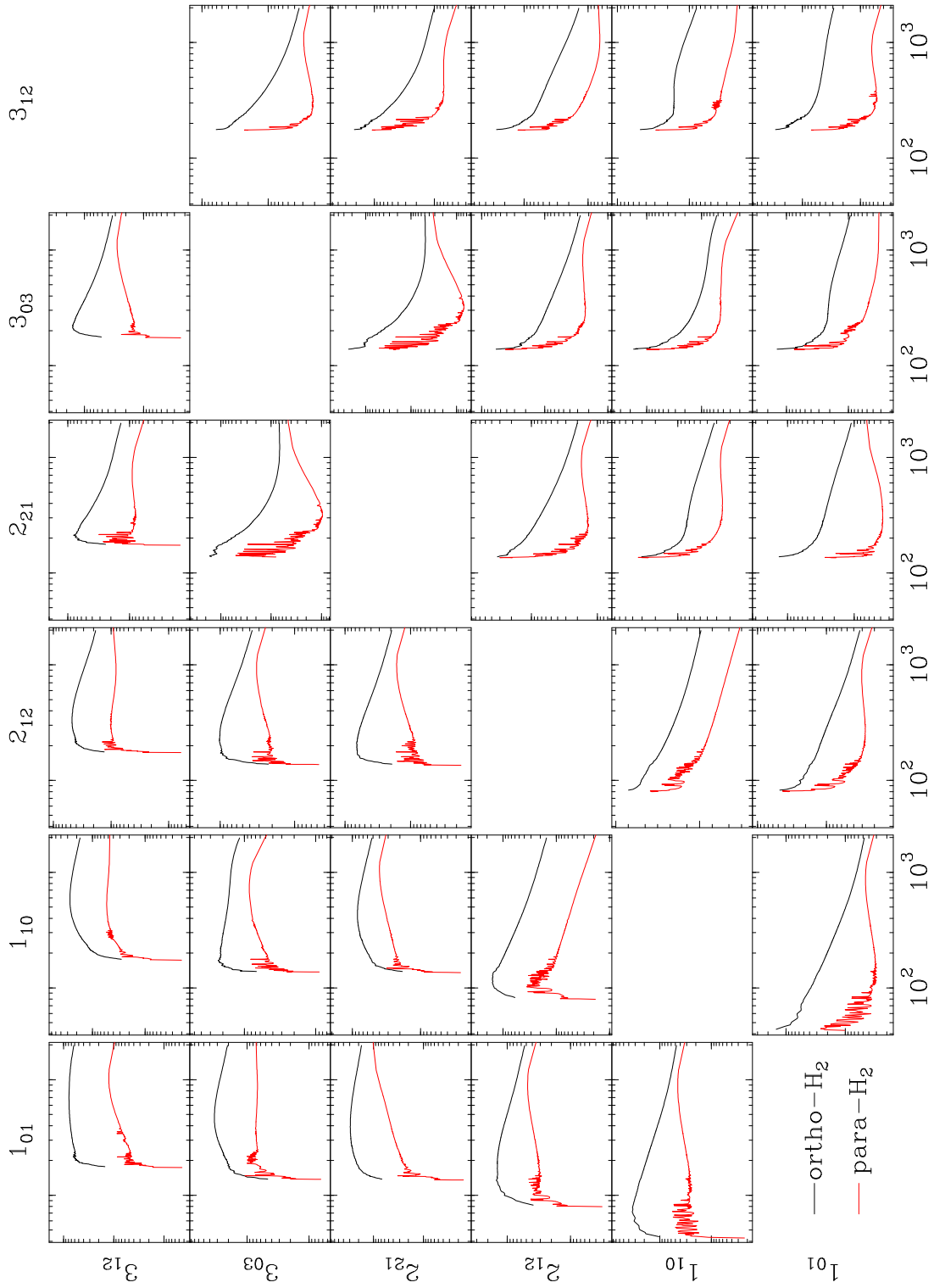


Figure 9.4 – *Comparaisons entre les sections efficaces de ortho–H_2O en collisions avec para– (rouge) et ortho–H_2 (noir).*

canaux fermés sont faibles et explique le manque de résonances au niveau des sections efficaces.

Afin de vérifier l'influence des termes V_{1023} et V_{2224} sur les sections efficaces, nous avons effectué

un calcul dans lequel ces termes ne sont pas pris en compte (SET2). La Figure 9.5 montre les ondes partielles que l'on obtient à une énergie totale de 600 cm^{-1}, par comparaison avec un calcul où l'ensemble des termes du potentiel sont inclus (SET1). Notons que ces deux calculs sont effectués avec une base réduite au niveau fondamental $j_2 = 1$ de ortho–H_2. On constate qu'en dehors de la transition $3_{03} - 1_{10}$, les ondes partielles du SET1 sont "piquées" autour d'une valeur de J plus importante que dans le cas du SET2. De plus, la magnitude des ondes partielles correspondant à des valeurs de J élevées est plus forte pour le SET1 que pour les ondes partielles du SET2.

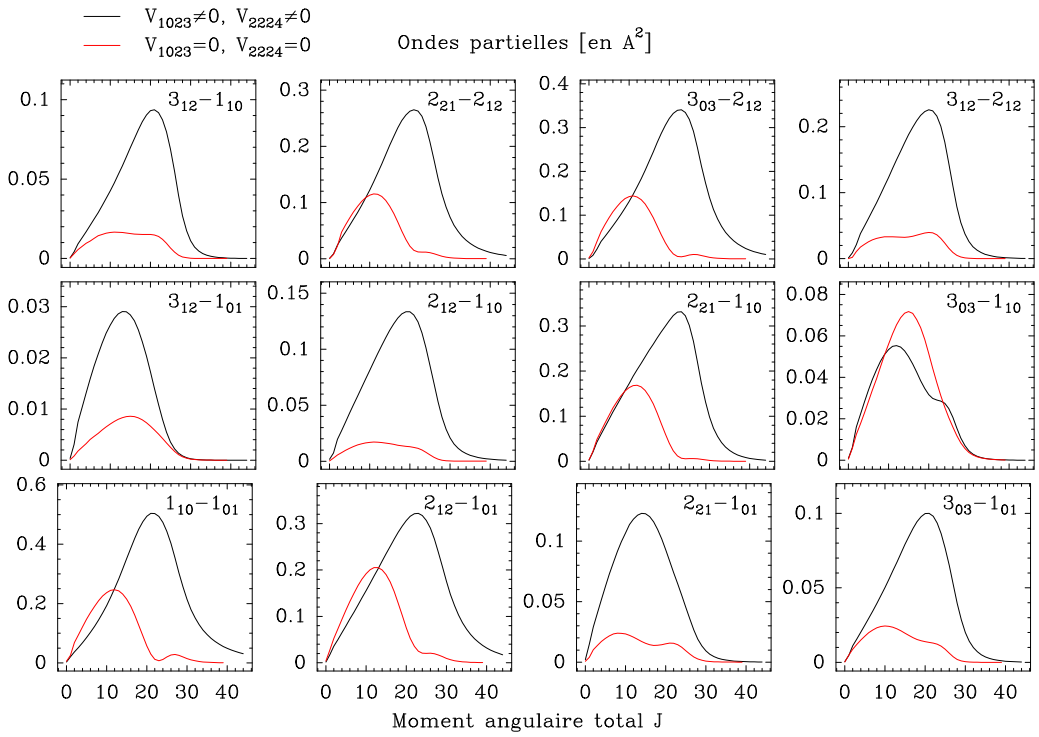


Figure 9.5 – *Ondes partielles des transitions entre les 5 premiers niveaux rotationnels de ortho–H_2O (en noir) correspondant à un calcul effectué avec une base réduite sur H_2 (c.-à-d. base B(8,1)) et à une énergie totale de 600 cm^{-1}. Ces ondes partielles sont comparées à celles qui sont obtenues dans un calcul où les termes V_{1023} et V_{2224} du potentiel ne sont pas inclus (en rouge).*

La Table 9.4(a) présente les sections efficaces du SET1 ainsi que les rapports obtenus avec les sections efficaces du SET2 (c.-à-d. $\sigma_{ij}(SET1)/\sigma_{ij}(SET2)$). On voit que, hormis pour la transition $3_{03} - 1_{10}$, les rapports varient de ~ 2 à 12. La Table 9.4(b) donne les valeurs des mêmes sections efficaces, cette fois convergées par rapport à la base de H_2. Ces sections sont comparées aux sections obtenues pour les collisions avec para–H_2 par l'intermédiaire du rapport $\sigma_{ij}(\text{ortho})/\sigma_{ij}(\text{para})$). Tout d'abord, on constate que pour les transitions considérées, la convergence en base modifie les résultats au maximum de 7%. De plus, à partir de ces tables, on voit que qualitativement, le calcul pour ortho–H_2 où les termes V_{1023} et V_{2224} ne sont pas inclus donne des sections dont la magnitude est comparable aux sections obtenues pour les collisions avec para–H_2.

Notons que, les sections efficaces de H_2O pour les collisions avec He ou para–H_2 sont dans un même ordre de grandeur : en se basant sur la comparaison effectuée par Phillips [36], les sections sont en général dans un rapport 1-2. En revanche, en raison de l'interaction avec le quadrupole de H_2, les sections avec ortho–H_2 sont de magnitudes plus importantes et les différences peuvent être d'un ordre de grandeur. Cette particularité des sections avec para/ortho–H_2 n'est cependant pas généralisable à l'ensemble des systèmes collisionnels. Par exemple, pour les systèmes CO [50]

	1_{10}		2_{12}		2_{21}		3_{03}		3_{12}		3_{21}		3_{30}	
1_{01}	9.73	(2.8)	6.89	(2.2)	2.24	(5.2)	1.79	(4.1)	0.47	(3.2)	0.83	(2.7)	0.24	(12.8)
1_{10}			2.46	(7.6)	6.32	(2.7)	1.01	(0.9)	1.54	(4.6)	0.31	(3.4)	0.75	(4.1)
2_{12}					4.86	(3.1)	6.37	(3.3)	3.88	(5.2)	3.10	(1.9)	0.65	(4.0)
2_{21}							0.74	(2.2)	2.44	(2.3)	4.60	(6.0)	5.00	(1.7)
3_{03}									8.69	(3.3)	1.67	(6.7)	0.30	(2.0)
3_{12}											10.37	(4.7)	0.99	(3.4)
3_{21}													6.12	(3.0)

(a)

	1_{10}		2_{12}		2_{21}		3_{03}		3_{12}		3_{21}		3_{30}	
1_{01}	10.10	(2.3)	6.98	(2.3)	2.29	(5.4)	1.91	(5.2)	0.48	(8.0)	0.83	(4.9)	0.24	(53.0)
1_{10}			2.63	(9.1)	6.38	(2.4)	0.95	(2.2)	1.60	(5.4)	0.33	(6.9)	0.74	(5.5)
2_{12}					4.93	(3.0)	6.53	(2.7)	4.05	(5.4)	3.09	(2.6)	0.65	(5.8)
2_{21}							0.72	(5.8)	2.49	(3.5)	4.75	(6.0)	5.02	(1.8)
3_{03}									8.73	(3.4)	1.70	(9.6)	0.28	(3.3)
3_{12}											10.40	(3.6)	0.97	(9.3)
3_{21}													6.17	(3.7)

(b)

Table 9.4 – *Sections efficaces en désexcitation pour les collisions entre ortho–H_2O et ortho–H_2 à une énergie totale de 600 cm^{-1}. Pour chaque transition, les sections efficaces sont données en première colonne.*
La table (a) correspond à une base B(8,1) et, entre parenthèses, est donné le rapport avec la section où les termes du potentiel V_{1023} et V_{2224} ne sont pas inclus dans le calcul.
La table (b) correspond au résultat convergé en base et entre parenthèses est donné le rapport avec les sections obtenues pour les collisions avec para–H_2.

et HC_3N [51] qui ont été récemment étudiés, il a été trouvé que les sections avec para et ortho–H_2 sont dans un même ordre de grandeur : cette similarité provient alors des interactions respectives de ces deux molécules avec le quadrupôle de H_2 qui ne présente pas de large prépondérance à longue distance par rapport aux autres termes de la SEP.

9.3 Elargissement par collisions

9.3.1 Sections efficaces d'élargissement par collision

Au chapitre 2, la théorie concernant l'élargissement et le décalage en fréquence du profil spectral des transitions radiatives d'une molécule perturbée par un "bain" de molécules a été décrite. Dans le cadre de l'approximation d'impact, l'influence du bain est caractérisée par la section efficace généralisée donnée par l'équation 2.71. Cette expression est obtenue dans le schéma de couplage :

$$\hat{\jmath}_2 + \hat{l}_0 = \hat{l} \qquad \hat{l} + \hat{\jmath}_1 = \hat{J} \tag{9.15}$$

où $\hat{\jmath}_1$ et $\hat{\jmath}_2$ représentent respectivement les moments de rotation de la molécule émettrice et de la molécule constituant le bain soit, dans le cas présent, de H_2O et H_2. Le moment orbital est ici noté $\hat{l}_0$. Dans la suite et de la même manière qu'au chapitre 2, on repère les nombres quantiques associés au moment $\hat{\jmath}_1$ en adoptant la notation j_i, j_f et j'_i, j'_f. On assimile alors les nombres quantiques j_i et j_f à la transition radiative à laquelle on s'intéresse. Les nombres quantiques j'_i et j'_f sont associés aux transitions radiatives de la même molécule dont les fréquences sont proches de celle de la transition

$i \to f$. Dans le cas présent, il n'existe pas de transitions susceptibles de se recouvrir en fréquence et on pose $j_i = j'_i$ et $j_f = j'_f$. Pour les collisions entre une toupie asymétrique et une molécule linéaire, l'équivalent de l'expression 2.71 est :

$$\begin{aligned}\sigma_{j_f\tau_f j'_2;j_i\,\tau_i\,j_2} &= \frac{\pi}{k^2}\sum_{\substack{j_2\,j'_2\,l_0\,l'_0\,l\,l'\\ J_i\,J_f}}(-1)^{l+l'+j_i+j'_i}[J_iJ_f]\left\{\begin{array}{ccc} J_f & J_i & K\\ j_i & j_f & l\end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} J_f & J_i & K\\ j'_i & j'_f & l'\end{array}\right\}\\ &\times\Big[\delta_{j'_2\,j_2}\,\delta_{l'_0\,l_0}\,\delta_{l'\,l}\delta_{j'_i\,j_i}\,\delta_{\tau'_i\,\tau_i}\,\delta_{j'_f\,j_f}\,\delta_{\tau'_f\,\tau_f} - \langle j_2l_0lj_i\tau_i|S^{J_i}(E_I)|j'_2l'_0l'j'_i\tau'_i\rangle\\ &\times\quad\langle j_2l_0lj_f\tau_f|S^{J_f}(E_F)|j'_2l'_0l'j'_f\tau'_f\rangle^*\Big]\end{aligned} \tag{9.16}$$

Lors de la résolution de la dynamique collisionnelle, il est d'usage d'employer un schéma de couplage différent où les moments des deux molécules sont tout d'abord couplés, soit :

$$\hat{j}_2 + \hat{j}_1 = \hat{j}_{12} \qquad \hat{j}_{12} + \hat{l}_0 = \hat{J} \tag{9.17}$$

L'équivalent de l'expression 9.16 dans ce nouveau schéma de couplage est [40] :

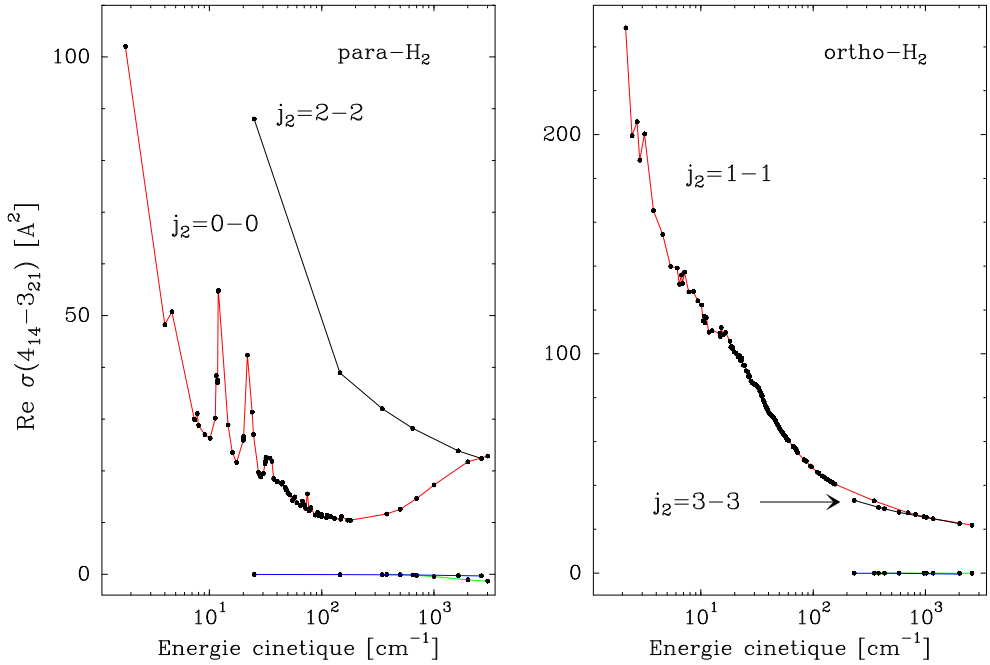
$$\begin{aligned}\sigma_{j_f\tau_f j'_2;j_i\,\tau_i\,j_2} &= \frac{\pi}{k^2}\sum_{J_i\,J_f}\sum_{\substack{j_2\,j'_2\,l_0\,l'_0\\ j_{12}\,j'_{12}\,\bar{j}_{12}\,\bar{j}'_{12}}}(-1)^{l_0+l'_0+j_{12}-j'_{12}+\bar{j}_{12}-\bar{j}'_{12}+j_i-j'_i+j_2-j'_2}[J_iJ_f][j_{12}\,j'_{12}\,\bar{j}_{12}\,\bar{j}'_{12}]^{\frac{1}{2}}\\ &\times\left\{\begin{array}{ccc} J_f & J_i & K\\ j_{12} & \bar{j}_{12} & l_0\end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} J_f & J_i & K\\ \bar{j}'_{12} & \bar{j}'_{12} & l'_0\end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} j_f & j_i & K\\ j_{12} & \bar{j}_{12} & j_2\end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} j'_f & j'_i & K\\ j'_{12} & \bar{j}'_{12} & j'_2\end{array}\right\}\\ &\times\Big[\delta_{j'_2\,j_2}\,\delta_{l'_0\,l_0}\,\delta_{j'_{12}\,j_{12}}\,\delta_{\bar{j}'_{12}\,\bar{j}_{12}}\delta_{j'_i\,j_i}\,\delta_{\tau'_i\,\tau_i}\,\delta_{j'_f\,j_f}\,\delta_{\tau'_f\,\tau_f} - \langle j_2l_0j_{12}j_i\tau_i|S^{J_i}(E_I)|j'_2l'_0j'_{12}j'_i\tau'_i\rangle\\ &\times\quad\langle j_2l_0\bar{j}_{12}j_f\tau_f|S^{J_f}(E_F)|j'_2l'_0\bar{j}'_{12}j'_f\tau'_f\rangle^*\Big]\end{aligned} \tag{9.18}$$

L'avantage de cette dernière expression est que les éléments de la matrice de diffusion qui apparaissent sont ici exprimés conformément aux résultats des calculs de dynamique collisionnelle. Comme il a été vu au chapitre 2, la partie réelle de la section 9.18 donne l'élargissement par collision et la partie imaginaire le décalage en fréquence par rapport à la fréquence au repos.

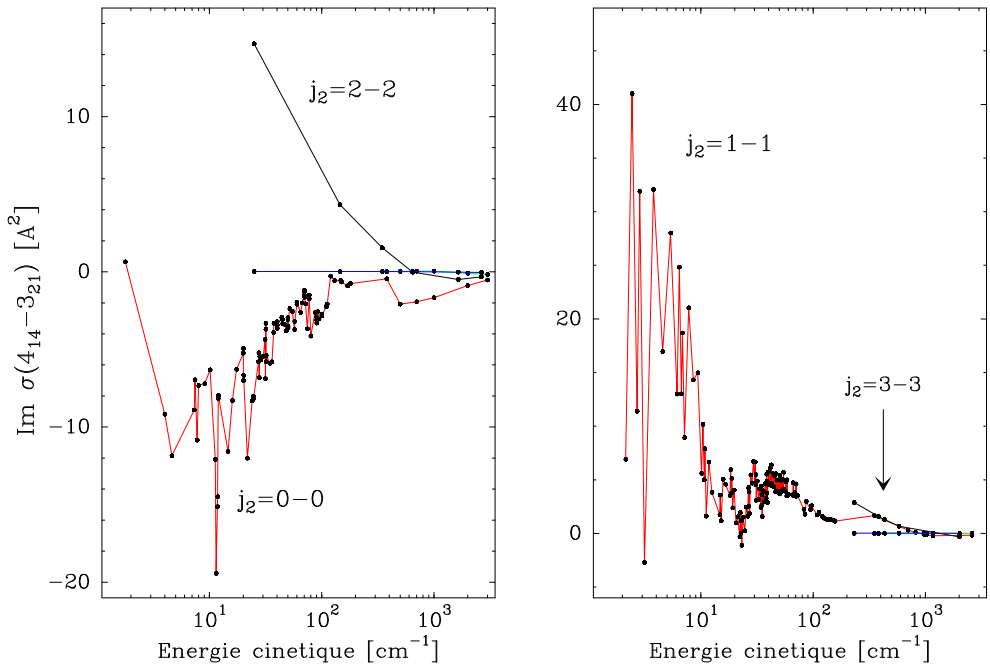
Application pour la transition $4_{14} - 3_{21}$

La Figure 9.6 présente les sections efficaces d'élargissement et de décalage en fréquence calculées pour la transition $4_{14} - 3_{21}$ et pour les transitions connectant les 4 premiers niveaux rotationnels de H_2. Sur ces figures, on constate tout d'abord que la section élastique correspondant aux collisions avec ortho–H_2 dans son niveau fondamental est de plus forte magnitude que la section obtenue pour para–H_2 dans $j_2 = 0$. Comme il a été vu précédemment, l'origine de cette différence provient de l'interaction avec le quadrupole de H_2 et ne concerne donc que la transition élastique dans $j_2 = 0$ car l'interaction avec le dipôle de H_2 intervient dans l'évaluation des éléments de matrice de diffusion des sections élastiques dès lors que $j_2 > 0$. On constate bien sur la Figure 9.6 que sur la gamme d'énergie 200-2000 cm^{-1}, les sections élastiques associées à $j_2 > 0$ sont du même ordre de grandeur. On remarquera de plus que les sections correspondant aux transitions inélastiques de H_2 ont une magnitude très nettement inférieure aux transitions élastiques. Ceci est similaire à ce qui a été déterminé par Schaefer [40] pour le système HD - H_2 et pour les transitions inélastiques de para–H_2.

On remarque aussi sur la Figure 9.6 que les sections de décalage en fréquence associées à $j_2 = 0-0$ et $j_2 = 1 - 1$ présentent une structure de résonances prononcée pour les espèces ortho et para de H_2. Notamment, on constate que l'échantillonnage de la grille en énergie n'est pas suffisant pour les sections de décalage en fréquence pour que l'on puisse effectuer une moyenne sur l'énergie cinétique



(a) Elargissement



(b) Décalage en fréquence

Figure 9.6 – *Sections efficaces (a) d'élargissement et de (b) décalage en fréquence pour la transition* $4_{14} - 3_{21}$ *de* H_2O *et incluant les transitions entre les 4 premiers niveaux rotationnels de* H_2.

dont le résultat soit fiable. Le problème lié à l'échantillonnage de la grille en énergie est aussi présent pour les sections d'élargissement des transitions $j_2 = 2 - 2$ et $j_2 = 3 - 3$. Néanmoins, ceci est moins critique pour l'évaluation des paramètres moyennés : d'une part, ces sections ne présentent à

priori que de faibles structures de résonance et d'autre part, elles n'interviennent que lorsque les niveaux excités de H_2 deviennent suffisamment peuplés. Donc, dans la suite, on ne s'intéressera qu'aux sections d'élargissement. Les résultats obtenus malgré l'échantillonnage insuffisant permettent néanmoins une analyse semi–quantitative. Des calculs supplémentaires sont en cours afin d'affiner les résultats actuels.

9.3.2 Paramètres d'élargissement

La moyenne sur l'énergie cinétique s'effectue suivant :

$$\sigma^B_{j'_1\tau'_1\,j'_2;j_1\tau_1\,j_2}(T) = \left(\frac{1}{k_B\,T}\right)^2 \int_0^\infty \mathcal{R}e\left[\sigma_{j'_1\tau'_1\,j'_2;j_1\tau_1\,j_2}(E_c)\right] E_c \exp\left[-\frac{E_c}{k_b\,T}\right] \mathrm{d}E_c \tag{9.19}$$

où la section d'élargissement $\sigma^B(T)$ est alors exprimée en Å^2. Le paramètre d'élargissement ainsi défini dépend de la transition de H_2 considérée. Or, dans le cadre d'une expérience, il n'est possible de déterminer que l'élargissement global d'une transition dû à l'ensemble des transitions possibles pour la molécule caractérisant le bain. Dans le cas de H_2, il n'existe pas de conversion de spin en phase gazeuse. On suppose donc des distributions de population séparées pour les espèces ortho et para de H_2 :

$$\begin{aligned} \left\langle \sigma^B_{j'_1\tau'_1;j_1\tau_1}(T)\right\rangle_{especce} &= \sum_{j_2\,j'_2} n^{especce}_{j_2}(T)\,\sigma^B_{j'_1\tau'_1\,j'_2;j_1\tau_1\,j_2}(T) \\ \text{avec}\quad n^{especce}_{j_2}(T) &= \frac{1}{\mathcal{Z}_{especce}}\,[j_2]\,\exp\left[-\frac{E_{j_2}}{k_B\,T}\right] \end{aligned} \tag{9.20}$$

où $\mathcal{Z}_{especce}$ est la fonction de partition de l'espèce considérée. On obtient ensuite la section d'élargissement total en pondérant les sections obtenues pour les deux espèces par rapport à leurs abondances respectives, soit :

$$\sigma^B_{j'_1\tau'_1;j_1\tau_1}(T) = \frac{1}{g_{I=0}+g_{I=1}}\left[g_{I=0}\left\langle \sigma^B_{j'_1\tau'_1;j_1\tau_1}(T)\right\rangle_{para} + g_{I=1}\left\langle \sigma^B_{j'_1\tau'_1;j_1\tau_1}(T)\right\rangle_{ortho}\right] \tag{9.21}$$

Dans la suite, on assimile les coefficients $g_{I=0}$ et $g_{I=1}$ aux poids statistiques des spins nucléaires, ce qui est valable pour une formation de H_2 à basse température ou à température ambiante.

On notera cependant que ceci n'est valable que si aucun processus n'est susceptible d'amener à une conversion efficace de spin entre les deux espèces de H_2. Par exemple, la présence de matériaux paramagnétiques dans l'enceinte d'une expérience peut amener à la conversion ortho $\leftrightarrows$ para [45]. Dans un tel cas, il faudrait adopter une moyenne différente de la précédente.

Dans le cadre d'une expérience, l'élargissement est souvent mesuré par rapport à la pression du gaz. On définit ainsi le *paramètre d'élargissement* $\gamma^B(T)$ suivant [41] :

$$\Delta\nu = \gamma^B(T)\,P \tag{9.22}$$

où P représente la pression du gaz. On relie ce paramètre à la section $\sigma^B(T)$ en utilisant la relation [3] :

$$\Delta\nu = \frac{n}{2\pi}\sqrt{\frac{8k_BT}{\mu\pi}}\,\sigma^B(T) \tag{9.23}$$

où n est la densité volumique des molécules du bain. En assumant que le gaz puisse être décrit par la loi des gaz parfaits, cette dernière relation se réécrit [3] :

$$\Delta\nu = \sqrt{\frac{2}{k_B \pi^3}} \frac{1}{\sqrt{\mu T}} \sigma^B(T)\, P \sim 2.23627 \frac{1}{\sqrt{\mu T}} \sigma^B(T)\, P \tag{9.24}$$

Finalement, on obtient pour le paramètre d'élargissement, exprimé en MHz/Torr :

$$\sigma^B(T) \sim 0.447 \sqrt{\mu T}\, \gamma^B(T) \tag{9.25}$$

9.3.3 Echantillonnage de la grille en énergie : interpolation

En raison de l'échantillonnage en énergie, la manière dont on évalue numériquement l'intégrale 9.19 est critique dans la détermination du paramètre d'élargissement : en particulier, la manière d'interpoler les sections influence le résultat. La Figure 9.7 présente, d'une part, les sections de la transition $4_{14} - 3_{21}$ de H_2O associées aux transitions $j_2 = 0 - 0$ et $j_2 = 1 - 1$ de H_2. On constate

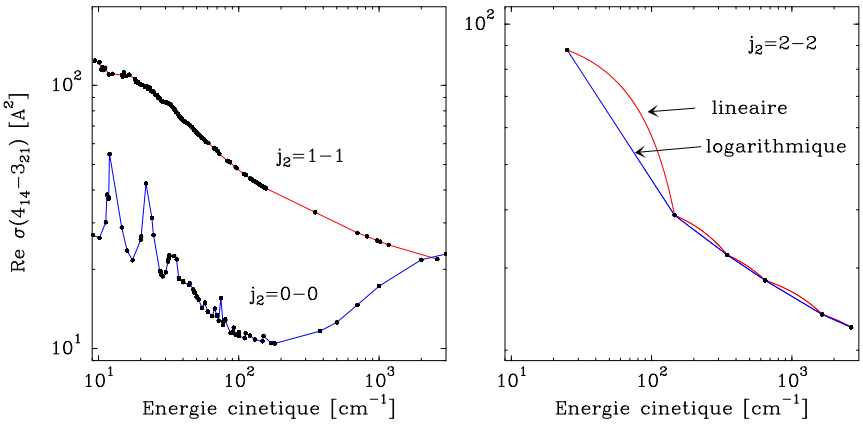


Figure 9.7 – *Sections d'élargissement de la transition $4_{14} - 3_{21}$ de H_2O (figure de gauche) pour les transitions élastiques $j_2 = 0 - 0$ et $j_2 = 1 - 1$. La figure de droite présente les points calculés entre 200 et 2000 cm^{-1} pour la transition $j_2 = 2 - 2$. Sur cette dernière figure sont également indiqués les points interpolés pour deux fonctions : linéaire (rouge) et logarithmique (bleu).*

sur cette figure que le comportement des sections pour les énergies $E_c > 100$ cm^{-1} est consistant avec une variation linéaire de $\log(\sigma^B)$ par rapport à $\log(E_c)$. D'autre part, cette figure compare les sections obtenues pour la transition $j_2 = 2 - 2$ par deux méthodes d'interpolation : on utilise une fonction linéaire pour interpoler σ^B par rapport à E_c ou bien une fonction linéaire pour interpoler $\log(\sigma^B)$ par rapport à $\log(E_c)$. On voit que du fait d'un échantillonnage insuffisant, les variations obtenues par rapport à ces deux manières d'interpoler sont importantes.

La Figure 9.8 montre les paramètres d'élargissement obtenus avec ces deux fonctions d'interpolation pour la transition $j_2 = 2 - 2$. Les différences relatives sont données en fonction de la température pour les transitions $j_2 = 0 - 0$, $1 - 1$ et $2 - 2$. A partir de cette figure, il est possible d'estimer l'erreur introduite par l'échantillonnage en énergie sur la détermination des paramètres d'élargissement. On voit que globalement, les transitions $j_2 = 1 - 1$ et $j_2 = 0 - 0$ ont une précision de l'ordre de 5%. En revanche, pour la transition $j_2 = 2 - 2$, la précision est au mieux de l'ordre de 15-20 % pour l'ensemble de la gamme de températures couverte : la faible quantité de points calculés pour cette transition pose le problème des énergies auxquelles est évaluée la section et de la possibilité qu'à une ou plusieurs des énergies, la section ait été évaluée dans une zone présentant des figures de résonance. Pour cette raison, l'erreur introduite par l'interpolation est à considérer comme une limite inférieure de l'erreur faite sur le paramètre d'élargissement de la transition $j_2 = 2 - 2$.

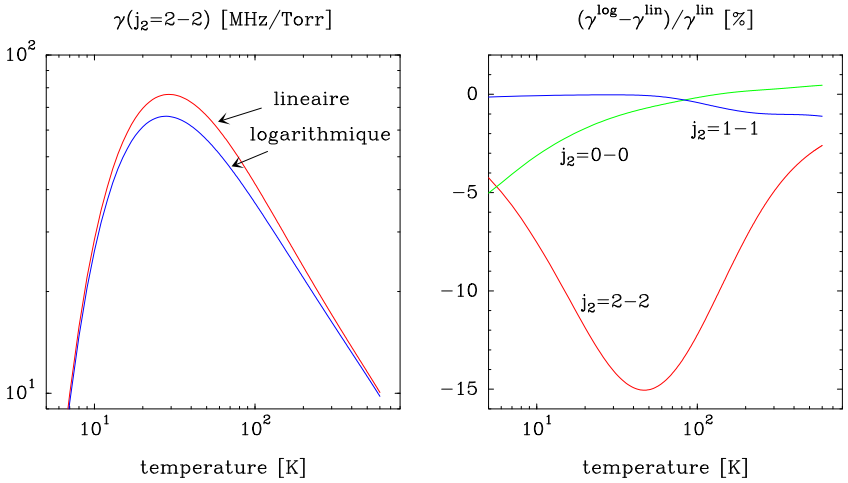


Figure 9.8 – *Paramètres d'élargissement de la transition $4_{14} - 3_{21}$ de H_2O (figure de gauche) déterminés pour deux fonctions d'interpolation. La figure de droite présente les différences relatives pour les deux fonctions d'interpolation et pour les transitions $j_2 = 0 - 0$, $1 - 1$ et $2 - 2$.*

9.3.4 Comparaison à l'expérience : transition 4_{14}–3_{21}

Des mesures expérimentales sont disponibles pour l'élargissement de la transition $4_{14} - 3_{21}$ de H_2O [12]. Compte tenu de ce qui a été dit précédemment, la comparaison des résultats théoriques par rapport à ces mesures n'est, pour le moment, qu'indicative. Des calculs supplémentaires sont à ce stade nécessaires afin d'améliorer la précision des valeurs déterminées théoriquement, mais, il est néanmoins possible de dégager certaines conclusions par rapport aux résultats actuellement disponibles.

La Figure 9.9 présente les valeurs expérimentales obtenues par Dutta [12] ainsi que les paramètres d'élargissement obtenus théoriquement, avec ou sans l'inclusion des transitions concernant le niveau $j_2 = 2$ de H_2. Sur la figure, l'erreur relative entre les paramètres obtenus pour les deux méthodes d'interpolation citées précédemment est indiquée.

Tout d'abord, notons que l'erreur importante faite sur l'estimation du paramètre d'élargissement de la transition $j_2 = 2 - 2$ est "amoindrie" pour 2 raisons : d'une part, les paramètres d'élargissement pour para–H_2 n'interviennent qu'à hauteur de 25% dans l'estimation de l'élargissement total et d'autre part, le niveau $j_2 = 2$ n'est peuplé de manière efficace que pour des températures $T \gtrsim 200$ K. On constate que globalement, l'erreur introduite par la fonction d'interpolation est de l'ordre de 2%.

On constate ensuite que la prise en compte de la section $j_2 = 2 - 2$ est nécessaire à la comparaison avec l'expérience : la différence relative entre les paramètres d'élargissement évalués avec ou sans cette contribution varie ente 5 et 10% sur la gamme de température 200-500K. La comparaison des valeurs théoriques et expérimentales montre un bon accord au delà de $T \gtrsim 200$ K, avec typiquement des écarts de l'ordre de 5%. Une mesure plus quantitative des différences nécessite néanmoins d'affiner les résultats théoriques. A plus basse température, l'accord est moins satisfaisant.

Notons qu'il a été observé récemment pour les systèmes H_2S–He [1], CO–H_2 [31] et HCN–He [38] que les paramètres d'élargissement à basse température (c.-à-d. $T \lesssim 40$K) tendent à être surestimés théoriquement par comparaison avec les valeurs expérimentales. A l'heure actuelle l'origine de ces écarts n'est pas claire : les raisons couramment invoquées sont d'éventuels biais expérimentaux, la qualité de la SEP et des calculs de dynamique ou un défaut de la théorie. Pour cette dernière possibilité, il est notable que la théorie utilisée présente un grand nombre d'approximation

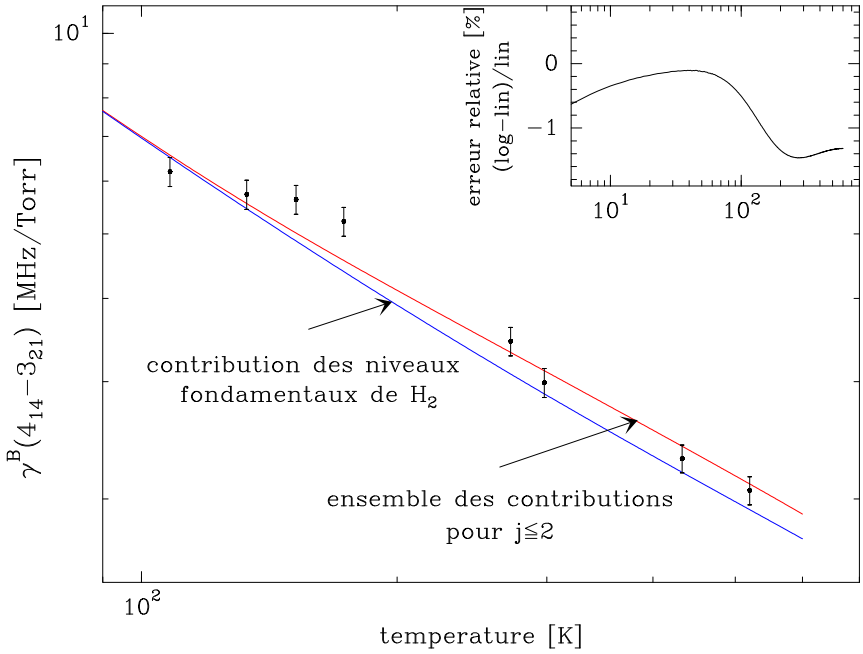


Figure 9.9 – *Comparaison entre les valeurs théoriques pour le paramètre d'élargissement de la transition* 4_{14}–3_{21} *et les données expérimentales déterminées par Dutta [12]. Les résultats théoriques indiquent notamment la contribution de la transition élastique* $j_2 = 2 - 2$ *de* H_2*. Sur cette figure est de plus indiqué l'écart obtenu sur le paramètre d'élargissement en fonction de la méthode d'interpolation (en haut à droite).*

(cf. chapitre 2). Notamment, les éléments *off the energy shell* de l'opérateur de transition décrivant la contribution à l'élargissement des états en cours de collision ne sont pas inclus. Bien que ceci doit constituer une approximation valable à haute énergie cinétique, elle peut néanmoins être remise en cause à basse énergie où la présence de résonances atteste de l'existence d'états quasi–liés du système en collision. Comme il est discuté par Ronningen [38], les états quasi–liés de la molécule peuvent aussi remettre en cause l'approximation des collisions binaires, si le temps durant lequel les molécules restent liées devient comparable à la durée séparant deux collisions.

Chapitre 10

Modélisation astrophysique

10.1 Région de formation d'étoiles massives : Orion

Les nuages moléculaires géants (ou "régions de formation d'étoiles massives" ou encore "nuages chauds") sont des complexes moléculaires dont les dimensions s'étendent sur plusieurs milliers de parsecs. L'observation de ces régions montre que celles–ci sont des pouponnières d'étoiles massives de type spectral O ou B qui enrichissent "rapidement" le gaz en "métaux". Les modèles prédisent de plus que la formation des étoiles dans ces régions s'inscrit dans un cycle : la période "explosive" due à la mort d'une étoile massive entraîne dans son environnement immédiat des sur–condensations de matière donnant naissance à une nouvelle génération d'étoiles.

Le *Nuage Moléculaire d'Orion* (OMC) est sans aucun doute la région de formation d'étoiles massives la plus étudiée en raison de sa relative proximité ($\sim$ 450 pc). La Figure 10.1 représente la constellation d'Orion dans son intégralité et vue par le télescope spatial Hubble (HST). Sur cette image, on identifie les étoiles visibles à l'oeil nu délimitant la constellation, les plus lumineuses étant Rigel (étoile bleue en bas à droite) et Betelgeuse (étoile rouge en haut à gauche). Le Nuage Moléculaire d'Orion s'étend sur l'ensemble de la constellation et se divise en plusieurs grands nuages moléculaires. La *grande Nébuleuse d'Orion* (M42) est la région lumineuse se situant sous les 3 étoiles constituant la *ceinture* d'Orion et est associée au nuage moléculaire OMC1 ("Orion Molecular Cloud 1").

Figure 10.1 – *Image HST de la constellation d'Orion.*

La Figure 10.2 présente une image du survey 2Mass ("Two Micron All Sky Survey") de la nébuleuse M42. La région centrale lumineuse constitue l'*amas du trapèze* qui, avec une densité d'étoiles de 20 000 pc^{-3} constitue la région de formation d'étoiles la plus dense du voisinage solaire. La

Figure 10.2 – *Image du survey 2Mass de la Grande Nébuleuse d'Orion.*

Figure 10.3 – *Image HST de l'amas du trapèze.*

Figure 10.3 est une image HST de la région du trapèze. Le complexe apparaissant "rougi" et se situant en haut à droite de l'image correspond au complexe de Becklin–Neugebauer / Kleinman–

Low (BN–KL) qui compte parmi les régions de formation d'étoiles les plus étudiées. La couleur apparente de ce complexe provient de l'enfouissement de celui–ci dans le nuage moléculaire OMC1. Le complexe BN–KL est une région dans laquelle un événement cataclysmique a eu lieu dans le passé. Son histoire mouvementée se traduit aujourd'hui par des structures de choc (appelées *doigts de H_2*) présentes à grande échelle et dont l'âge est estimé à un millier d'années (cf. Figure 10.4). Un

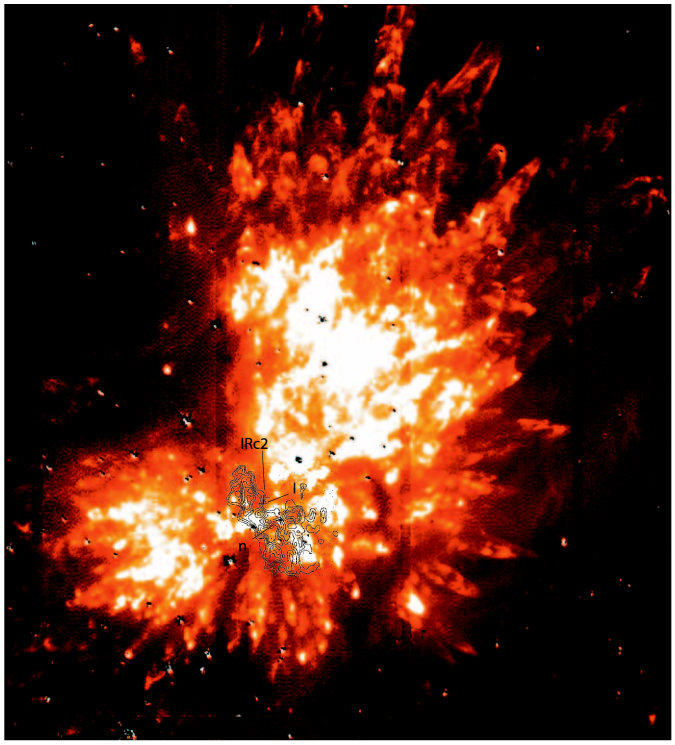


Figure 10.4 – *Emission H_2 dans OMC1 sur laquelle sont visibles les "doigts" de H_2. Ceux–ci correspondent à des zones de choc et le phénomène "explosif" à leur origine a eu lieu à une position qui coïncide avec les sources radio I et n. Sur cette carte est superposée une carte des iso–contours en émission de NH_3 [53] qui trace le "Hot–Core". Cette figure est adaptée de Shuping et al. [43]*

scénario possible expliquant cette structure considère la présence d'un vent stellaire engendré par une ou plusieurs étoiles jeunes [42]. L'interaction de ce vent avec le milieu environnant, plus dense et plus froid, entraîne l'apparition d'instabilités de type *Rayleigh–Taylor* qui prennent l'apparence de "jets" de matière.

La Figure 10.5 présente une image à 12.5 μm obtenue par Shuping [43] du complexe BN–KL sur laquelle sont indiquées les positions de certaines des sources *compactes en infrarouge* (IRc) identifiées dans cette région. Il a été montré par Downes et al. [10] que la plupart de ces sources ne sont pas intrinsèquement lumineuses mais sont visibles par réflection. Les sources principales de luminosité en IR de la région sont associées aux sources BN ($\equiv$ IRc1) et IRc2. Les sources radio I et n [32], situées au sud de IRc2, sont actuellement supposées être à l'origine des phénomènes violents visibles à plus grande échelle qui se caractérisent pas des éjections de matière à grande vitesse ("ouflows") : celle–ci coïncide notamment avec le lieu d'origine d'un outflow associé à une émission maser de SiO, OH et H_2O [17; 16]. L'absence de contrepartie IR de la source I est due à la présence en avant plan d'une quantité importante de matière qui obscurcit cette source : la région proche de IRc2 correspond à la région de plus grande extinction ($A_v \gtrsim 60$) [18].

On remarquera sur la Figure 10.5 l'anti–corrélation entre l'émission à 12.5 μm et l'émission de NH_3. L'explication qui est proposée afin d'expliquer la géométrie de la région est la suivante [54; 53]. La source I serait à l'origine d'un outflow creusant une cavité dans le gaz plus dense associé au Hot–Core, ce gaz dense entraînant une extinction du continuum à 12.5 μm et étant visible par l'intermédiaire de l'émission de NH_3. Les sources compactes en IR seraient en arrière plan du gaz associé au Hot–Core. L'excitation "anormale" des molécules donnant lieu aux masers de OH et H_2O

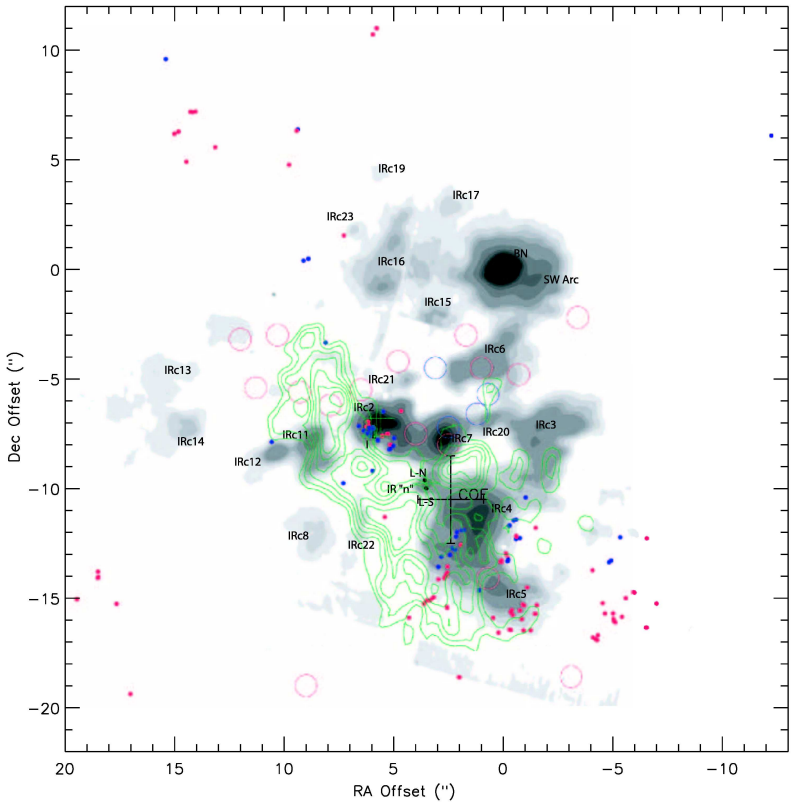


Figure 10.5 – *Carte de l'émission à 12.5 μm (échelle de gris) montrant la position des sources compactes en infrarouge identifiées dans le complexe BN–KL. L'émission de NH_3 obtenue par Wilson [53] est indiquée par les iso–contours verts ainsi que les positions des masers de H_2O (points) et OH (cercles). Les masers sont repérés par les couleurs rouge ou bleue suivant leur décalage par rapport à la vitesse du Hot–Core, c.-à-d. v_{LSR} = 5 km s^{-1}. Cette figure est issue de Shuping et al. [43].*

se produirait sur les parois de la cavité creusée par la source I.

La nature exacte de la source I et des sources compactes alentour est toujours sujette à caution et, il est envisagé que certaines puissent être des étoiles jeunes enfouies dans des "cocons" de poussière [25].

L'émission observée de la plupart des transitions moléculaires provient d'une région de rayon 20–30" centrée sur IRc2. La taille de cette région est comparable ou inférieure aux lobes de la plupart des radio–télescopes. La région n'étant pas résolue dans ce type d'étude, il est courant de repérer les régions d'où provient l'émission par rapport aux caractéristiques des composantes spectrales. On distingue ainsi 3 régions présentant des caractéristiques spectrales différentes :

– le *Hot–Core* : cette région qui s'étend sur 10" de diamètre et qui est centrée sur IRc2 est associée aux sources compactes IR aux alentours. Les transitions provenant de cette region ont une largeur $\sim$ 15 km s^{-1} et sont centrées sur une vitesse $v_{LSR} \sim 5$ km s^{-1}. Cette région est dense (n(H_2) $\sim 10^{6-8}$ cm^{-3}) et la température du gaz est dans le domaine T = 100–300 K. Elle présente de plus la particularité de posséder des abondances importantes de molécules organiques complexes et riches en azote (p. ex. CH_3CN, CH_3CH_2CN, ...).

– le *Plateau* : cette composante est associée à une éjection de matière se produisant sur un diamètre de l'ordre de 40". Cette éjection correspond à du gaz en expansion et deux composantes en vitesse sont identifiées : un premier outflow est caractérisé par une expansion lente du gaz, c.-à-d. $v = 18 \pm 2$ km s^{-1} (la largeur des transitions est $\sim$ 35 km s^{-1}), et le second correspond à un vent rapide. La composante spectrale associée à ce dernier outflow présente une largeur pouvant aller jusque 250 km s^{-1}. Cette région a une densité de l'ordre de n(H_2) $\sim 10^{5-6}$ cm^{-3} et une température T = 100-150 K. Elle est de plus tracée par des molécules simples telles que CO, SO, SiO, ...

– le *Ridge* : cette région correspond au nuage ambiant dans lequel est enfoui le Hot–Core. Les transitions émergeant de cette région présentent des profils étroits, c.-à-d. de largeur ~ 4 km s^{-1} et sont vues à une vitesse $v_{LSR} \sim 9$ km s^{-1}. On distingue le *Ridge calme* de la composante plus dense située au NE qui est nommée *Ridge compact*. La densité du Ridge est typiquement de $\sim 10^{4-5}$ cm^{-3} et sa température $T \sim 50$ K. On observe dans cette composante une forte abondance de molécules organiques riches en oxygène (p. ex. CH_3OH, $(CH_3)_2O$, ...)

La Figure 10.6 est un schéma du complexe BN–KL sur laquelle sont indiquées les différentes régions du nuage identifiées suivant les caractéristiques spectrales citées précédemment.

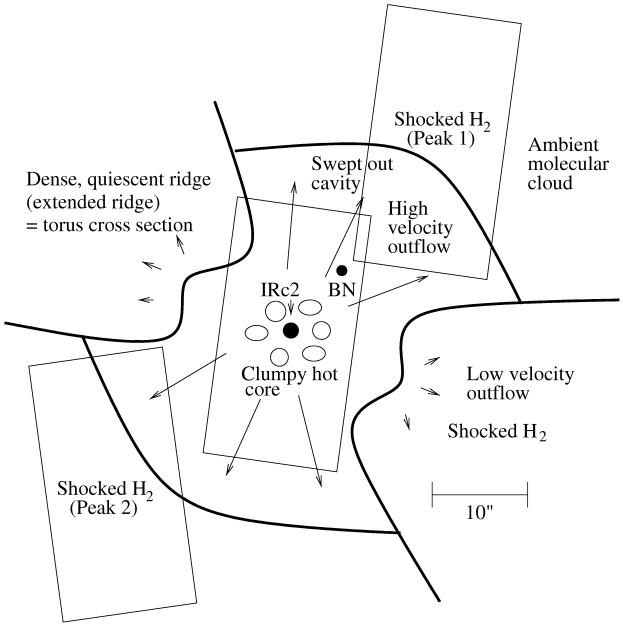


Figure 10.6 – *Sketch représentant la structure du complexe BN–KL. Cette figure est issue de Boonman [4].*

10.2 Observations de H_2O dans Orion

La molécule d'eau joue un rôle important dans l'équilibre thermique des nuages. Chronologiquement, il a tout d'abord été prédit par la modélisation de la chimie des nuages, que cette molécule devait compter parmi les espèces moléculaires les plus abondantes, avec une abondance relative par rapport à H_2 qui est typiquement de l'ordre de $(1-10)\,10^{-5}$. Ceci mis en rapport avec la richesse de son spectre dont les transitions couvrent des longueurs d'onde allant de l'IR aux ondes centimètriques entraîne que H_2O contribue efficacement au refroidissement du gaz, avec CO et H_2 [33] : le processus à l'oeuvre lors du refroidissement est l'évacuation d'une partie de l'énergie thermique du gaz lorsque la molécule émet un photon dans une longueur d'onde où le milieu est optiquement mince.

La confirmation de l'abondance importante de la molécule d'eau dans les régions de formation d'étoiles a longtemps été impossible en raison de la présence de cette molécule dans l'atmosphère, empêchant ainsi les observations depuis le sol. Bien que les transitions masers à 22 et 183 GHz de cette molécule soient observables depuis le sol, une détermination précise de l'abondance basée sur de telles observations est délicate. Des observations de ce type effectuées par J. Cernicharo ont néanmoins permis une première estimation de l'abondance de H_2O dans Orion [5; 6] et W49N [5; 20],

confirmant ainsi la forte abondance de cette molécule.

Une détermination plus précise de l'abondance de H_2O a finalement été rendue possible par des observations depuis l'espace, et plus particulièrement par les satellites *SWAS* ("Submillimeter Wave Astronomy Satellite") et *ISO* ("Infrared Space Observatory"). Un grand nombre de transitions rotationnelles ont alors été détectées et l'émission observée étant d'origine thermique, son analyse a permis des estimations d'abondances plus fiables.

Les données utilisées dans ce travail correspondent à des observations effectuées avec l'instrument *LWS* ("Long Wavelength Spectrometer") embarqué sur *ISO* ; le domaine de longueurs d'onde couvert par cet instrument est $43 < \lambda < 197$ μm. Les données ont été acquises dans le mode Fabry–Perot qui permet d'atteindre une résolution $\lambda/\Delta\lambda \sim 6800 - 9700$. Aussi, la résolution angulaire de cet instrument est bien approximée par un profil gaussien dont le lobe à mi–puissance est $\theta_{HPBW}^{LWS} \sim 80"$. De plus amples détails concernant ces observations peuvent être trouvés en Annexe G.6. Ajoutons que la calibration des observations a été effectuée par J. Goicoechea et on se référera à sa thèse [19] pour obtenir les détails concernant la procédure suivie. Ces observations ont donné lieu à une analyse préliminaire qui a été effectuée par J. Cernicharo [7]. De plus, il a été fait usage d'observations complémentaires de plus faible résolution spectrale et décrites par Lerate [30]. Au total, plus de 70 transitions de H_2O ont été observées incluant des transitions appartenant à des isotopologues rares, c.-à-d. $H_2^{18}O$ et $H_2^{17}O$.

En plus des observations liées à H_2O, le continuum IR entre 2 et 197 μm a été mesuré avec *ISO*. Ces observations obtenues dans un mode de plus faible résolution spectrale (c.-à-d. $\lambda/\Delta\lambda \sim 30$) ont été utilisées afin de contraindre la structure géométrique (en taille, densité et température) du complexe BN–KL.

La présence de H_2O dans le complexe BN–KL a été étudiée auparavant à partir d'observations effectuées avec l'instrument *SWS* ("Small Wavelength Spectrometer") embarqué sur *ISO* [46]. Les observations effectuées avec cet instrument sont sensibles à une région moins étendue que celles effectuées avec l'instrument *LWS*, le lobe à mi–puissance étant $\theta_{HPBW}^{SWS} \sim 30"$, et sont dans ce travail utilisées en complément des observations *LWS*. A partir de ces observations, il a été conclu que l'émission de l'eau vue par *ISO* provient du plateau où son abondance est estimée à $X(H_2O) = (2-5)\,10^{-4}$ [55].

10.3 Modélisation de Orion–IRc2 : continuum IR entre 2 et 197 μm

La modélisation de l'émission de H_2O dans le complexe BN–KL est rendue complexe pour plusieurs raisons. D'une part, la faible résolution angulaire des observations entraîne que l'émission observée correspond à l'émission "moyenne" issues de régions dans lesquelles les conditions physiques sont non-uniformes. A la section 10.1, il a été vu qu'à l'intérieur d'un rayon de 20" autour de IRc2, les conditions sont fortement hétérogènes et on observe plusieurs sources compactes en infrarouge enfouies dans un milieu plus froid. De plus, le milieu est tourmenté et on observe des vents dont la description influe sur la modélisation des spectres. Enfin, une dernière difficulté est liée à la forte opacité des transitions de H_2O.

Dans l'étude qui suit, la faible résolution angulaire motive l'utilisation d'une géométrie simple pour décrire la région, c.-à-d. sphérique. L'émission de H_2O est ensuite modélisée en parallèle du continuum IR lié à l'émission du Hot–Core et de la poussière présente dans le Plateau et le Ridge.

La description du traitement de l'émission et de l'absorption par les poussières est décrite à la section 3.5. Nous utilisons les coefficients d'absorption de Draine [11] pour le graphite et les "silicates astrophysiques" et dans la modélisation actuelle, la diffusion par les poussières qui contribue à

l'extinction pour $\lambda < 10$ μm n'est pas incluse.

L'émission du Hot–Core est modélisée par une loi de corps gris :

$$I_{HC}(\lambda) = B_\lambda(T_{HC})\left[1 - e^{-\tau_\lambda}\right] \quad \text{avec} \quad \tau_\lambda = \tau_{150}\left(\frac{150}{\lambda}\right)^\beta \tag{10.1}$$

où $B_\lambda(T)$ est la fonction de Planck et τ_{150} est l'opacité à 150 μm.

Les paramètres qu'il est à priori important de déterminer afin de décrire ensuite l'émission de H_2O sont, pour :

- le Hot–Core : son diamètre angulaire Φ_{HC}, sa température T_{HC}, τ_{150} et β
- le Plateau : son diamètre Φ_P, la température T_P et la densité $n_P(H_2)$ du gaz
- le ridge : son diamètre Φ_R, la température T_R et la densité $n_R(H_2)$ du gaz

L'émission et l'absorption par les poussières étant sensible à la composition des poussières ainsi qu'à la densité et température des poussières, il est nécessaire de faire certaines hypothèses pour relier ces quantités à la densité et à la température du gaz. Nous supposons donc que le rapport de la masse du gaz sur celle des poussières vaut $M_{G/D} = 100$ et que les températures du gaz et des différents types de poussières sont identiques. Enfin, dans le cadre de la distribution de taille MRN, il est nécessaire de définir les tailles minimales et maximales des grains de graphite et de silicate ainsi que le rapport des masses de ces deux types de grains.

D'après les observations d'un échantillon de nuages [11], il a été obtenu à partir d'un modèle équivalent pour la description des poussières que l'extinction qu'elles entraînent est en général cohérent avec un pourcentage en masse de silicates $x_{sil} \sim 0.4$ et que les dimensions minimales et maximales des grains sont de l'ordre de $a_{min} \sim 0.005$ μm et $a_{max} \sim 1.0$ μm.

Afin de modéliser le continuum IR, nous partons donc des conditions typiques pour les différentes composantes identifiées dans le complexe BN–KL dont les caractéristiques sont données à la section 10.1 ainsi que des caractéristiques "standards" pour les grains de poussière. Nous supposons de plus que ces dernières sont identiques sur l'ensemble du nuage et ne dépendent pas de la région considérée.

10.3.1 Conditions physiques déduites de la modélisation

Lors de la modélisation, nous avons constaté que les paramètres libres introduits dans les modèles sont individuellement mal contraints. Ceci provient d'une forte corrélation entre plusieurs des paramètres du modèle qui s'accompagne d'une forme d'indétermination sur l'influence exacte que doit avoir chacune des zones (c.-à-d. Hot–Core, plateau ou ridge) sur le continuum émergeant.

Les paramètres de deux modèles permettant de reproduire le continuum observé sont donnés dans la Table 10.1 et les continuums correspondant à ces deux jeux de paramètres sont comparés aux observations à la Figure 10.7. Sur cette figure, on constatera tout d'abord que pour

Modele	Hot–Core			Plateau			Ridge			poussiere		
	Φ_{HC}	T_{HC}	β	Φ_P	$n_P(H_2)$	T_P	Φ_R	$n_R(H_2)$	T_R	a_{min}	a_{max}	x_{sil}
1	10	175	0.1	40	$5.0\,10^5$	120	160	$3\,10^5$	33	0.005	0.80	0.35
2	10	210	4.3	40	$3.1\,10^5$	140	165	$2.5\,10^5$	15	0020	1.1	0.37

Table 10.1 – *Paramètres obtenus lors de la modélisation du continuum vu par ISO. Les températures sont données en Kelvin, les diamètres en seconde d'arc et les densités en cm^{-3}. Les dimensions minimales et maximales des grains sont en μm.*

$\lambda < 10$ μm, les modèles sous–estiment de manière importante le flux observé. Ceci provient du

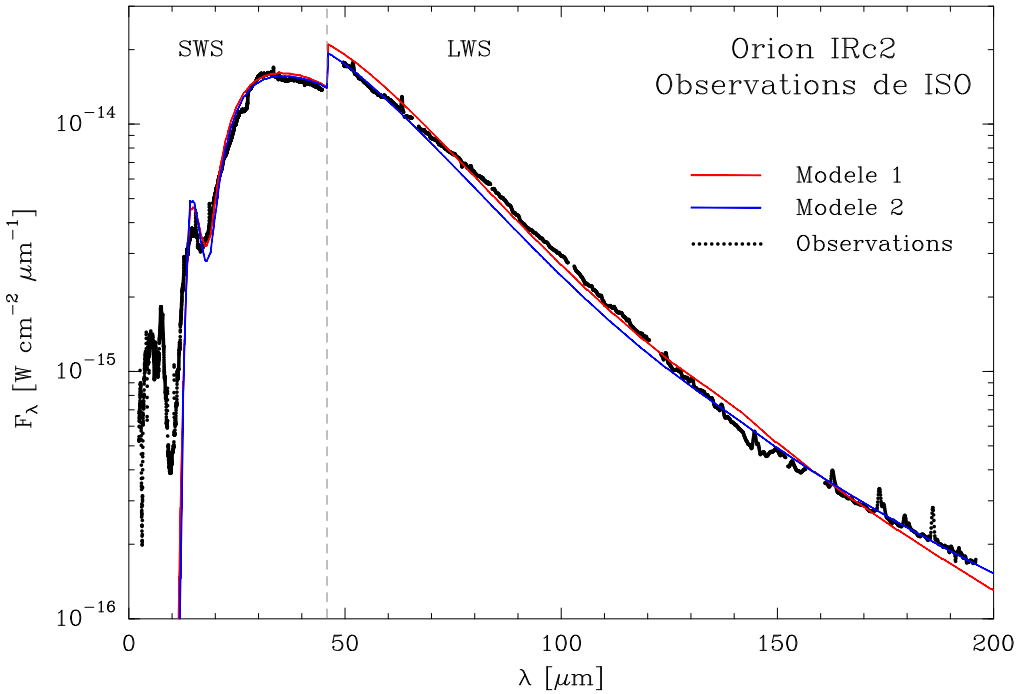


Figure 10.7 – *Continuum mesuré par ISO entre 2 et 200 μm dans la direction de Orion IRc2. Les observations sont comparées aux modèles dont les paramètres sont donnés dans la Table 10.1*

fait, qu'à ce stade, la diffusion n'a pas été incluse dans les calculs. Ensuite, on remarquera la discontinuité à $\lambda \sim 47$ μm due aux différences de taille des lobes à mi–puissance des instruments *SWS* et *LWS*.

Ensuite et compte tenu de l'incertitude sur la calibration des données (variant de 5 à 30% pour les observations *SWS* [55] et de 20 à 50% pour les observations *LWS* [19], les variations correspondant à l'évolution de l'erreur sur les domaines de longueurs d'onde couverts par les instruments), on voit qu'il n'est pas possible de privilégier l'un des modèles uniquement sur la base de ces observations. De plus, on notera que certains des paramètres obtenus pour les deux modèles présentent de fortes variations : en particulier, le coefficient β varie d'un facteur 40 et la température du Ridge d'un facteur 2. Ceci est une conséquence de la corrélation des différents paramètres et d'une insensibilité des observations par rapport à la région d'où provient l'émission et à celle qui entraîne l'absorption.

La Figure 10.8 illustre la dépendance du continuum aux différents paramètres de la modélisation : chaque panneau représente le continuum obtenu en faisant varier l'un des paramètres du modèle n°1. On voit que pour ce modèle, le continuum est peu influencé par les paramètres du Hot-Core, en raison de la valeur faible du coefficient β. De manière plus générale, la modélisation est peu sensible à la valeur de a_{min} : ceci provient du fait que le coefficient d'absorption Q_{abs} est proportionnel à la dimension a des grains lorsque les grains sont de petite taille [11]. Enfin, on voit à partir de cette figure la corrélation existant entre les différents paramètres. On remarquera par exemple que la pente du continuum au delà de 50 μm est modifiée de manière similaire par rapport aux variations de T_R ou de T_P, ou que globalement, une diminution de Φ_R accompagnée d'une augmentation de $n_R(\mathrm{H}_2)$ amène au même flux émergeant.

En conclusion, on voit qu'il est possible de reproduire correctement le flux observé et ceci, malgré la simplicité de la géométrie adoptée par comparaison à la réalité physique de la région. Cependant, un problème est que le jeu de paramètres obtenu n'est pas unique.

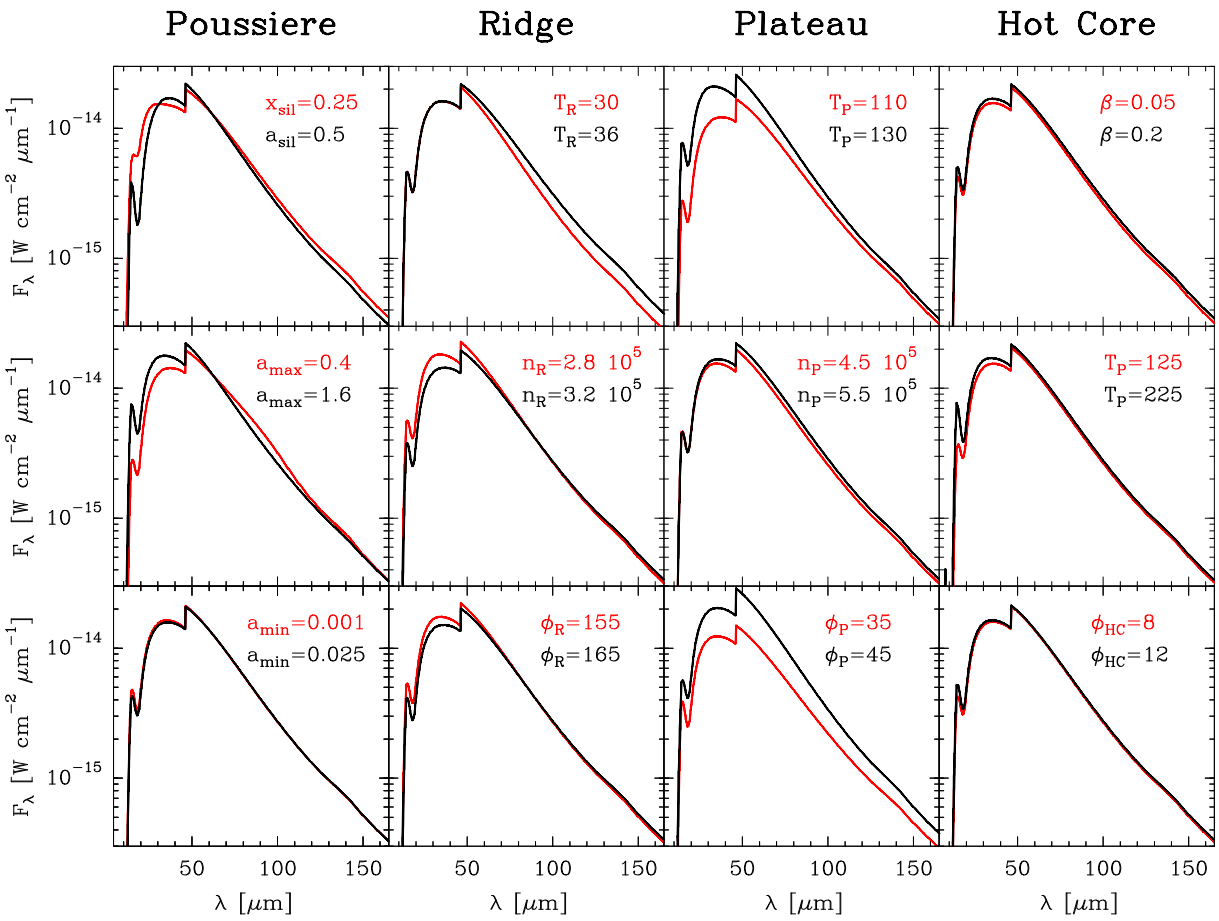


Figure 10.8 – *Influence d'une variation des paramètres du modèle reproduisant le continuum observé. Les paramètres du modèle de référence sont donnés dans la Table 10.1 et, chaque panneau donne le flux pour une variation de l'un des paramètres.*

10.3.2 Influence des différentes régions

A partir des modèles précédents, il est intéressant de voir la contribution de chaque région du modèle, c.-à-d. du Hot–Core, du Plateau et du Ridge, au flux total observé. Ceci est important car afin de correctement modéliser les transitions de H_2O, il est nécessaire de reproduire les contributions respectives de ces 3 composantes. Le peuplement des niveaux de rotation de H_2O est en effet dans une large mesure influencé par le champ de rayonnement IR. Ajoutons de plus que hormis les différences obtenues pour le continuum IR, les modèles diffèrent par les températures et densités du gaz qui influent directement sur le peuplement des niveaux de rotation de H_2O via les collisions entre molécules.

A partir de la Figure 10.9, on voit que les deux modèles discutés précédemment diffèrent par les contributions respectives du Hot–Core et du Ridge au flux total. Le rapport des flux du Hot–Core est plus de 5 fois supérieur, au delà de 60 μm, pour le modèle n°2 par comparaison au modèle n°1. On voit de plus sur cette figure que l'extinction due au plateau est faible dans les deux modèles et que la quasi–totalité de l'extinction est due au Ridge.

Ceci entraîne que dans le cas du modèle n°2, le flux dans la région du Plateau est globalement plus important pour l'ensemble des longueurs d'onde. Une conséquence est que les niveaux d'énergie élevée de H_2O sont plus fortement peuplés dans un modèle du type du modèle n°2. Une autre conséquence est que la répartition de la température effective associée au rayonnement d'arrière–

plan est différente dans les deux modèles. En considérant la propagation du rayonnement le long d'un paramètre d'impact passant par le Hot–Core, on voit que dans le cas du modèle n°2, l'aire effective de l'absorption va être supérieure à celle du modèle n°1. En revanche, pour les paramètres d'impact ne croisant pas le diamètre du Hot–Core, le rayonnement d'arrière plan est conditionné par les conditions dans le Ridge. L'aire effective de l'absorption est alors plus importante pour ces paramètres d'impact dans le cas du modèle n°1.

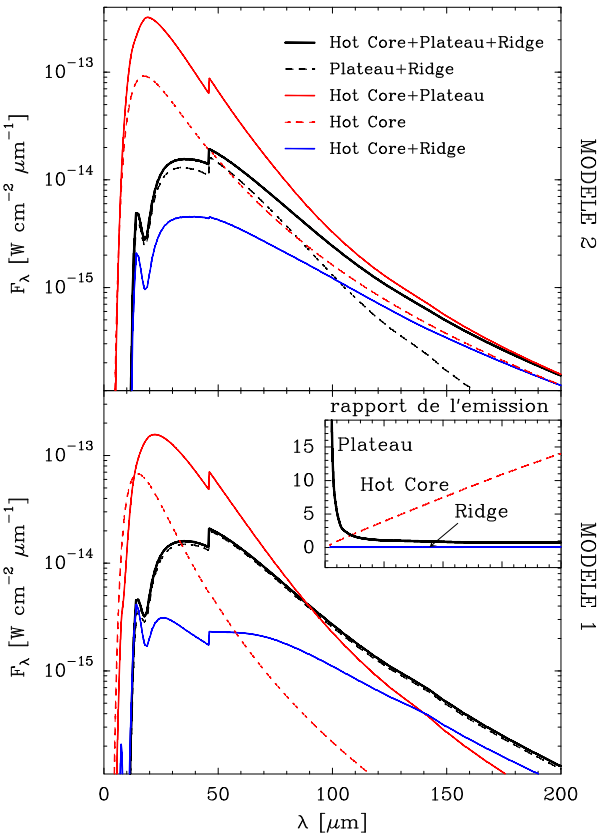


Figure 10.9 – *Contribution des différentes composantes des modèles au flux observé par ISO dans la direction de Orion IRc2. Le rapport entre l'émission du modèle n°2 sur celui du modèle n°1 pour le Hot–Core, le Plateau et le Ridge est aussi indiqué.*

Finalement, la modélisation simultanée du continuum et des transitions de H_2O doit permettre de mieux contraindre les conditions physiques de la région : les modèles reproduisant les transitions de H_2O sont un sous–ensemble des modèles reproduisant le continuum observé.

10.4 Modélisation de Orion–IRc2 : transitions de H_2O

Afin de modéliser les transitions de H_2O et des isotopologues $H_2^{17}O$ et $H_2^{18}O$ nous utilisons les taux de collisions de H_2O–He de Green [23] : ces taux sont préférés aux taux de H_2O–H_2 [36] car ils sont obtenus pour les 45 premiers niveaux rotationnels de para– et ortho–H_2O. Les observations vers Orion–IRc2 montrent en effet que les transitions impliquent des niveaux d'énergie élevée, c.-à-d. jusqu'au 8_{27} à 885 cm^{-1} pour ortho–H_2O et au 6_{42} à 757 cm^{-1} pour para–H_2O. L'observation de ces transitions implique un peuplement efficace des niveaux de rotation, dû à un champ de rayonnement IR intense et/ou à des densités et des températures élevées.

Les transitions observées pour H_2O couvrent un domaine de longueurs d'onde allant de 2 à 197 μm : entre 2 et 10 μm, des transitions dues à la phase solide sont notamment observées [46; 21]. Sur cette gamme de longueurs d'onde, les profils des transitions observées présentent des caractéristiques différentes : les transitions vues par l'instrument *SWS* [46] montrent des profils en absorption et, les transitions observées par l'instrument *LWS* sont de type P–Cygni ou en émission pure. Ces différences sont dues en partie aux résolutions angulaires des deux instruments mais surtout, aux longueurs d'onde respectives des observations.

10.4.1 Caractéristiques de l'émission : géométrie du modèle

Comme il a été vu à la section 10.1, le complexe BN–KL est composé de plusieurs régions dont les conditions en densité et température sont différentes. De plus, des éjections de matière caractérisées par des vents de grande et faible vitesses sont présentes dans cette région. Dans le cas des observations effectuées par *ISO*, la résolution spectrale est insuffisante pour discerner la composante à grande vitesse et nous ne considérons donc dans la modélisation que la composante dont la vitesse est $v_{exp} \sim 20 \pm 5$ km s^{-1}. La présence de cet outflow ainsi que la présence du Hot–Core amènent à considérer certaines caractéristiques de l'émission des molécules dans la région.

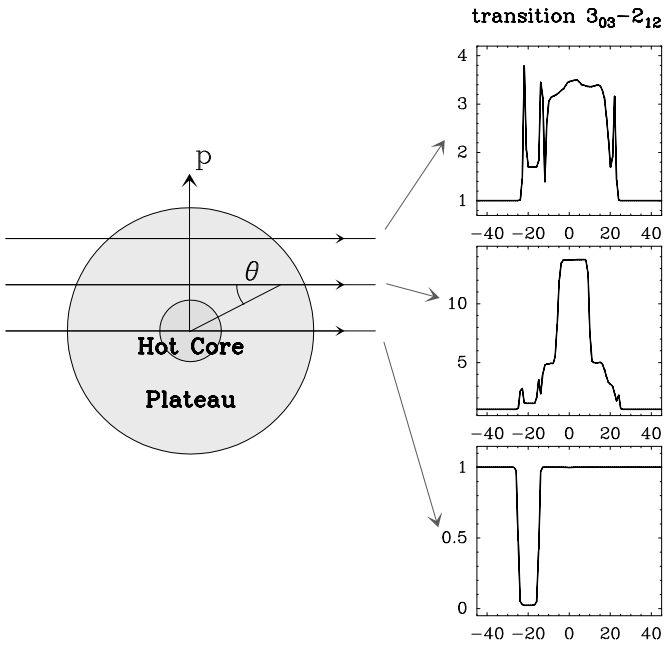


Figure 10.10 – *Profil émergeant de la transition $3_{03} - 2_{12}$ de ortho–H_2O pour différents paramètres d'impact. Pour chaque spectre, l'axe des abscisses correspond à la fréquence donnée par rapport à la fréquence centrale de la transition au repos et corrigée du v_{LSR} du Hot–Core. L'axe des ordonnées donne le flux normalisé par rapport au continuum (c.-à-d. $T_A^*/T_A^*(cont)$)*

.

La Figure 10.10 présente le profil émergeant de la transition $3_{03} - 2_{12}$ de ortho–H_2O à 174 μm en fonction du paramètre d'impact. Les spectres émergeant correspondent au cas d'un télescope "idéal" dont les résolutions angulaire et spectrale seraient infinies (c.-à-d. $\theta_{\text{HPBW}} \rightarrow 0$" et $\sigma_{\nu_0} \rightarrow 0$ km s^{-1}, cf. section suivante). Sur cette figure, plusieurs caractéristiques liées au modèle sont à noter. D'une part, on constate que pour la ligne de visée passant par le Hot–Core, le profil est en absorption et que celui–ci est centré sur une vitesse de -18 km s^{-1}. Pour toutes les transitions de H_2O, les lignes de visée passant par le Hot–Core donnent systématiquement des profils émergeant en absorption en raison de l'importance du flux IR émis par le Hot–Core.

Pour la ligne de visée centrale, le profil est centré sur la vitesse $v_{HC} - v_{gaz}$ où v_{gaz} et v_{HC} sont les vitesses relatives par rapport à l'observateur, respectivement, du gaz situé en avant plan du Hot–Core et du Hot–Core. Dans le cas présent, le modèle considère que dans le Plateau, la vitesse du gaz est indépendante du rayon et caractérise un outflow à $v_{exp} = 18$ km s^{-1}, et on a $v_{gaz} - v_{HC} = v_{exp}$.

Pour les lignes de visée traversant le Plateau, les profils sont vus en émission et sont globale-

ment centrés sur v_{HC} : le long d'un paramètre d'impact, la vitesse du gaz contribuant à l'émission est $v_{exp}\cos\theta$ où θ dépend du paramètre d'impact et varie dans l'intervalle $[\theta_p;\pi-\theta_p]$ avec $\theta_p = \arcsin(p/R)$. On voit donc que la vitesse du gaz $v_{gaz} - v_{HC}$ varie entre $v_{exp}\cos\theta_p$ et 0 pour la demi–sphère située en avant plan du Hot–Core et entre 0 et $-v_{exp}\cos\theta_p$ pour la demi–sphère située en arrière plan. Sur la Figure 10.10, on constate bien que les vitesses extrêmes pour lesquelles on a de l'émission autour de v_{HC} diminuent avec le paramètre d'impact. On remarquera de plus que les profils sont dissymétriques par rapport à v_{HC} : les molécules d'eau présentes dans la demi–sphère en avant plan du Hot–Core et dans les couches les plus externes absorbent le rayonnement émis par les molécules présentes dans les régions les plus profondes du nuage. L'absorption est alors centrée autour de la vitesse $v = -v_{exp}\cos\theta_p$.

Ces différentes caractéristiques de l'émission sont cependant "masquées" au niveau des observations, en raison du manque de résolution angulaire et spectrale des observations de *ISO*.

10.4.2 Réponse instrumentale

Afin de comparer les résultats de la modélisation aux observations, il est nécessaire de prendre en compte la réponse de l'instrument. Dans le cas des instruments *SWS* et *LWS*, le diagramme de rayonnement qui caractérise la réponse angulaire est approximée par un profil Gaussien (cf. section 3.6).

Il est de plus nécessaire de prendre en compte la réponse spectrale. Pour les observations *LWS* et *SWS* effectuées dans le mode Fabry–Perot, celle–ci est donnée par un profil Lorentzien :

$$\Gamma(\nu-\nu_0) = \frac{1}{\pi}\frac{\sigma_{\nu_0}}{(\nu-\nu_0)^2+\sigma_{\nu_0}^2} \tag{10.2}$$

où σ_{ν_0} est la résolution instrumentale à la fréquence ν_0 et vaut dans le cas présent 10 km s^{-1} pour l'instrument *SWS* [55] et 30 km s^{-1} pour l'instrument *LWS*. Le profil observé est ensuite obtenu en convoluant la réponse instrumentale avec le rayonnement issu de la source :

$$\overline{T}_A^*(\nu_0) = \int T_A^*(\nu)\,\Gamma(\nu-\nu_0)\,\mathrm{d}\nu \tag{10.3}$$

La Figure 10.11 montre le profil émergeant de la transition $3_{03}-2_{12}$ obtenu en prenant en compte, dans un premier temps, la réponse angulaire et, dans un second temps, la réponse spectrale. La comparaison de ces profils aux spectres de la Figure 10.10 donnés pour différents paramètres d'impact, montre la difficulté rencontrée lorsque l'on cherche à remonter aux caractéristiques des différentes régions à partir des observations. En particulier, la résolution spectrale amène à une certaine confusion sur les vitesses des composantes entraînant l'absorption ou l'émission.

Sur cette figure, on compare de plus les profils émergeant que l'on obtiendrait si les observations effectuées dans le domaine *LWS* (avec $\theta_{\mathrm{HPBW}}^{\mathrm{LWS}} \sim 80$") avaient la même résolution angulaire que celles de l'instrument *SWS* (avec $\theta_{\mathrm{HPBW}}^{\mathrm{SWS}} \sim 30$"). On constate que la différence de résolution des deux instruments n'amène pas à des variations significatives sur les spectres convolués. Ceci est dû à ce que la région d'où émerge le rayonnement a une dimension similaire à celle de $\theta_{\mathrm{HPBW}}^{\mathrm{SWS}}$: au delà de 40", l'émission de H_2O est faible et la région supplémentaire qu'englobe la plus grande ouverture de l'instrument *LWS* n'ajoute pas de composante spectrale. Les différences dans les profils sont donc uniquement dues au plus grand poids donné aux lignes de visée centrales avec la résolution de l'instrument *SWS* à la région Hot–Core+Plateau.

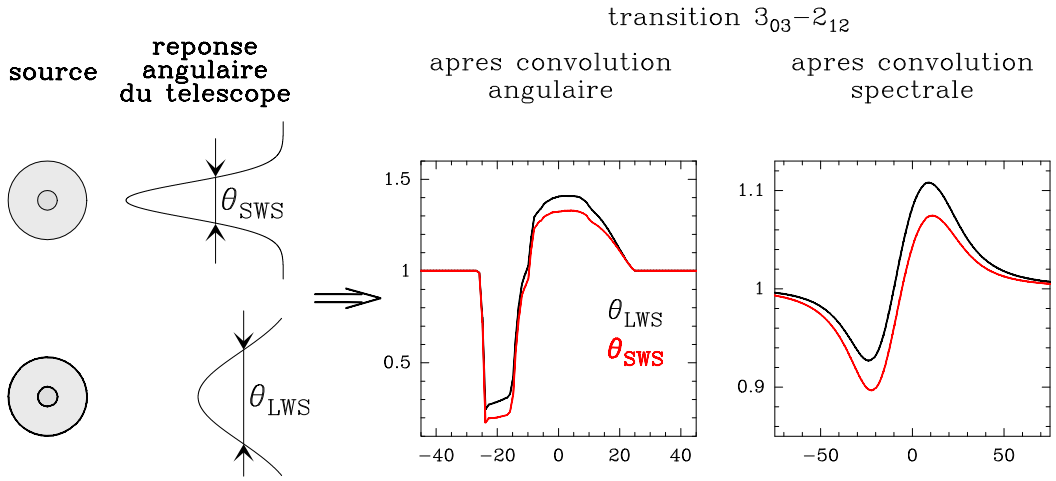


Figure 10.11 – *Profils émergeant de la transition $3_{03} - 2_{12}$ obtenus en prenant en compte les résolutions angulaire et spectrale.*

10.4.3 Résultat de la modélisation

Comme il a été dit précédemment, les observations effectuées avec l'instrument *SWS* montrent qu'entre 25 et 47 μm, les transitions sont vues en absorption. Pour l'instrument *LWS*, on observe que les transitions entre 50 et 100 μm sont de type P–Cygni ou en émission pure alors qu'au delà de 100μm, les profils observés sont uniquement en émission. Le fait que l'on n'observe pas de transitions en absorption provient en partie de la taille du lobe *LWS*, mais principalement des longueurs d'onde des observations : entre 50 et 100 μm le flux IR diminue d'un ordre de grandeur et la composante en absorption devient donc moins importante lors de la convolution.

La Table 10.2 donne les paramètres obtenus pour deux modèles permettant de reproduire la plupart des transitions observées de $H_2^{18}O$ et $H_2^{16}O$. Pour l'isotopologue rare de H_2O, nous supposons que le rapport des abondances est identique au rapport $[^{16}O]/[^{18}O]$ rencontré dans le milieu interstellaire local. La comparaison des modèles et des observations est présentée sur la Figure 10.12, la Figure 10.13 et la Figure 10.14

Modele	Hot–Core			Plateau				Ridge			
	Φ_{HC}	T_{HC}	β	Φ_P	$n_P(H_2)$	T_P	$X(H_2O)$	Φ_R	$n_R(H_2)$	T_R	$X(H_2O)$
1	10	250	10	40	$3.5\,10^5$	80	$3\,10^{-5}$	300	10^5	25	$< 10^{-10}$
2	10	250	10	40	$2.5\,10^5$	100	$2\,10^{-5}$	300	10^5	25	$< 10^{-10}$

Table 10.2 – *Paramètres obtenus lors de la modélisation conjointe du continuum vu par ISO et des transitions de $H_2^{16}O$ et $H_2^{18}O$. Les températures sont données en Kelvin, les diamètres en seconde d'arc et les densités en cm^{-3}. L'abondance de $H_2^{16}O$ est donnée par rapport à H_2 et celle de $H_2^{18}O$ est inférieure d'un facteur 500.*

On constatera que les deux modèles présentés ici sont globalement en accord avec les observations bien que certaines transitions ne soient pas correctement reproduites. Néanmoins, il est assez difficile de trancher quant à l'origine de ces écarts : compte tenu des faibles résolutions angulaires et spectrales, l'analyse est rendue complexe et la répartition spatiale de l'abondance de l'eau ainsi que la structure en densité et en température est mal contrainte par les observations. De plus, il faut garder à l'esprit que la géométrie utilisée est simple par comparaison à la structure observée pour le nuage avec une meilleure résolution angulaire. Enfin, d'autres paramètres tels que les coefficients caractérisant l'absorption par les poussières ou les taux de collisions peuvent influer sur les résultats.

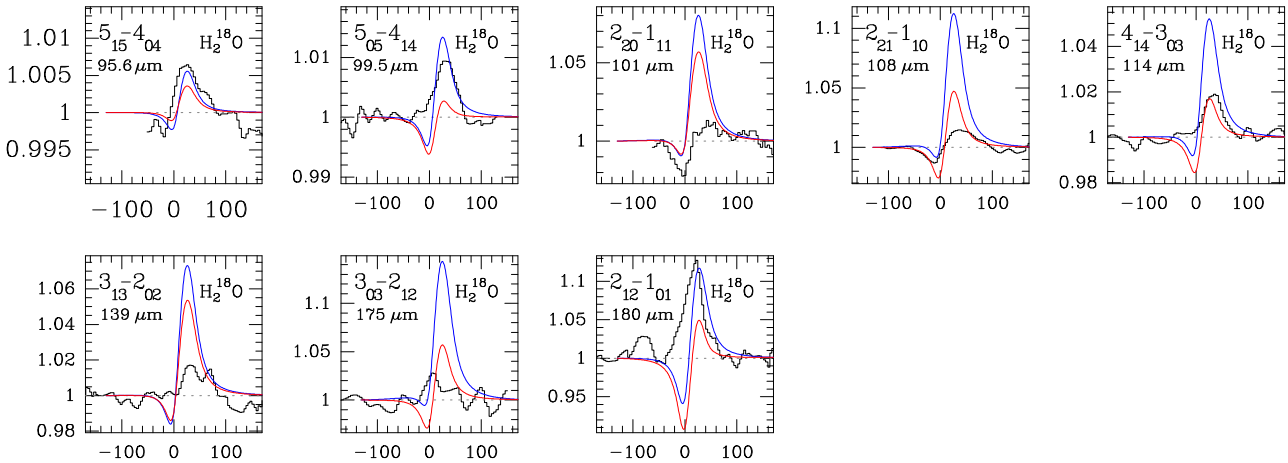


Figure 10.12 – *Observations et modèles des transitions de $H_2^{18}O$ observées par ISO. La courbe rouge correspond au modèle n° 1 et la bleue au modèle n° 2 de la Table 10.2.*

Néanmoins, sur l'ensemble des modèles calculés, ceux reproduisant le mieux les observations donnent pour les conditions physiques du Plateau, $n_P(H_2) \sim (2-4)\,10^5$ cm^{-3}, $T_P \sim 80-100$ K et $X(H_2O) \sim (2-3)\,10^{-5}$. Ces conditions diffèrent de celles déterminées précédemment notamment en raison de la prise en compte du champ de rayonnement IR dans le peuplement : en particulier, les calculs montrent que le peuplement par le continuum est suffisamment efficace pour que les transitions puissent être reproduites sans faire intervenir des densités ou des températures élevées dans le Plateau. Une discussion plus détaillée de l'implication de ces résultats est donnée en Annexe G.6.

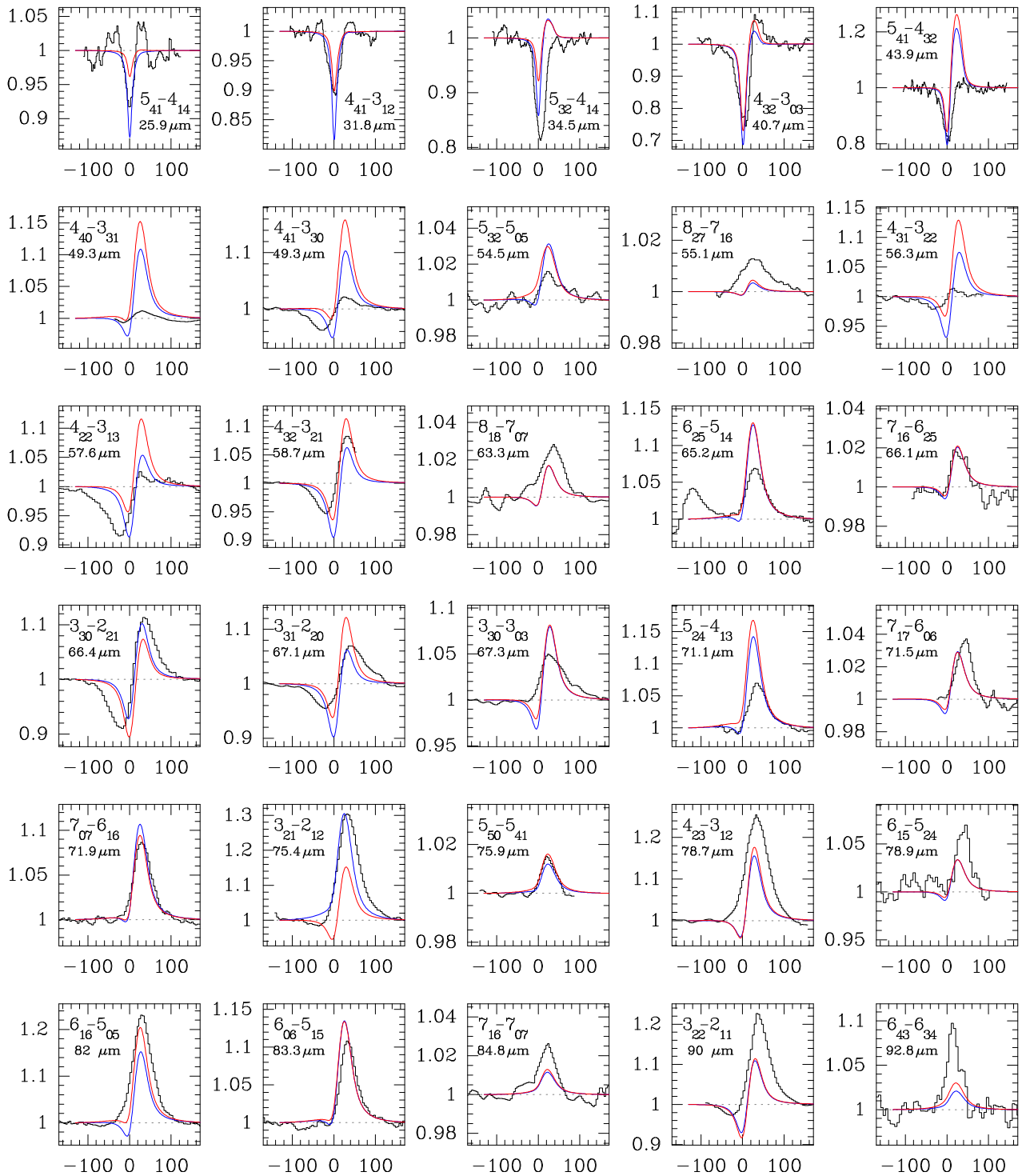


Figure 10.13 – *Observations et modèles des transitions de $H_2^{16}O$ observées par ISO entre 25 et 93 μm. La courbe rouge correspond au modèle n° 1 et la bleue au modèle n° 2 de la Table 10.2*

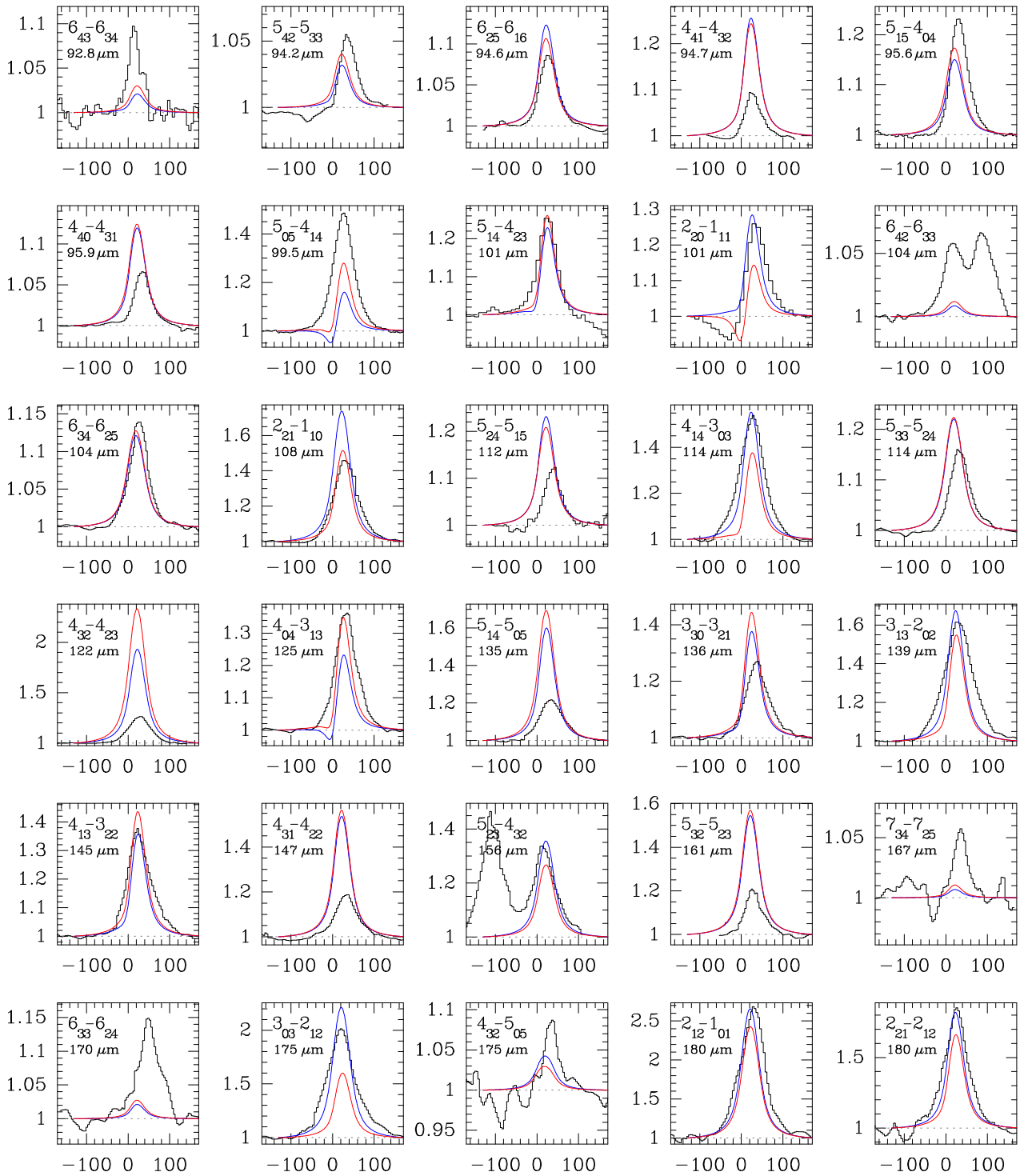


Figure 10.14 – *Observations et modèles des transitions de $H_2^{16}O$ observées par ISO entre 93 et 180 μm. La courbe rouge correspond au modèle n° 1 et la bleue au modèle n° 2 de la Table 10.2*

Bibliographie

[1] Ball D. C., Mengel M. M., De Lucia F. C., Woon D. E., 1999 ,J. Chem. Phys., 111, 8893

[2] Barber R. J., Tennyson J., Harris G. J., Tolchenov R. N., 2006,

[3] Beaky M.M., Goyette .M., De Lucia F.C., 1996, J. Chem. Phys., 105, 3994

[4] Boonman A. M. S., van Dishoeck E. F., Lahuis F., Doty S. D., Wright C. M., Rosenthal D., 2003, A&A, 399, 1047

[5] Cernicharo J., Thum C., Hein H., John D., García P., Mattioco F., 1990, A&A, 231, L15

[6] Cernicharo J., González–Alfonso E., Alcolea J., Bachiller R., John D., 1994, ApJ, 432, L59

[7] Cernicharo J. et al., 1999, *The universe as seen by ISO*, ed. P. Cox & M. F. Kessler (ESA-SP 427 ; Noordwick :ESA) 565

[8] Clough S.A., Beers Y., Klein G.P., Rothman L.S., 1973, J. Chem. Phys., 59, 2254

[9] Coudert L.H., 1999, Mol. Phys., 96, 941

[10] Downes D., Genzel R., Becklin E. E., Wynn–Williams C. G., 1981, ApJ, 244, 869

[11]

[12] Dutta J. M., Jones C. R., Goyette T. M., De Lucia F. C., 1993, Icarus, 102, 232

[13] Dubernet M.-L., Grosjean A., 2002, A&A, 390, 793

[14] Faure A., Valiron P., Wernli M., Wiesenfeld L., Rist C., Noga J., Tennyson J., 2005, J. Chem. Phys., 122, 221102

[15] Flaud J.M., Piccolo C., Carli B., Perrin A., Coudert L.H., Teffo J.L., Brown L.R., Atmos. Ocean. Opt., 16, 172

[16] Gaume R. A., Wilson T. L., Vrba F. J., Johnston K. J., Schmid–Burgk ., 1998, ApJ, 493, 940

[17] Genzel R., Stutzki J., 1989, ARA&A, 27, 41

[18] Gezari D. Y., Backman D. E., Werner M. W., 1998, ApJ, 509, 283

[19] Goicoechea J., 2003, *Astrophysique moléculaire dans l'infra–rouge lointain : Nuages interstellaires et circum–stellaires*, Thèse de doctorat

[20] González–Alfonso E., Cernicharo J., 1994, ApJ, 430, L125

[21] González–Alfonso E., Wright C.M., Cernicharo J., Rosenthal D., Boonman A.M.S., van Dishoeck E.F., 2002, A&A, 386, 1074

[22] Gordy W., Cook R.L., 1984, *Microwave molecular spectra* Techniques of chemistry, vol 18

[23] Green S., Maluendes S., McLean A. D., 1993, ApJS, 85, 181

[24] Green s., 1995, J. Chem. Phys., 103, 1035

[25] Greenhill L. J., Gezari D. Y., Danchi W. C., Najita J., Monnier J. D., Tuthill P. G., 2004, ApJ, 605, L57

[26] Grosjean A., Dubernet M.-L., Ceccarelli C., 2003, A&A, 408, 1197

[27] Hoy A.R., Mills I.M., Strey G., 1972, Mols. Phys., 24, 1265

[28] Kyrö E., 1981, J. Mol. Spec., 88, 167

[29] Lanquetin R., Coudert L.H., Camy–Peyret C., 2001, . Mol. Spec., 206, 83

[30] Lerate M. R. et al., 2006, MNRAS, 370, 597

[31] Mengel M. M., Flatin D. C., De Lucia F. C., 2000, J. Chem. Phys., 112, 4069

[32] Menten K. M., Reid M. J., 1995, ApJ, 445, L157

[33] Neufeld D. A., Kaufman M., 1993, ApJ, 418, 263

[34] Phillips T.R., Maluendes S., McLean A.D., Green S., 1994, J. Chem. Phys., 101, 5824

[35] Phillips T.R., Maluendes S., Green S., 1995, J. Chem. Phys., 102, 6024

[36] Phillips T.R., Maluendes S., Green S., 1996, ApJ Suppl., 107, 467

[37] Rist C., Alexander M.H., Valiron P., 1993, J. Chem. Phys., 98, 4662

[38] Ronningen T. J., De Lucia F.C., 2005, J. Chem. Phys., 122, 184319

[39] Rothman L. S., J. Quant. Spectrosc. & Rad. Transfer, 2005, 96, 139

[40] Shaefer J., Monchick L., J. Chem. Phys., 1987, 87, 171

[41] Shafer R., Gordon R.G., 1973, J. Chem Phys., 58, 5422

[42] Schild H., Miller S., Tennyson J., 1997, A&A, 318, 608

[43] Shuping R. Y., Morris M., Bally J., 2004, AJ, 128, 363

[44] Silver B. L., 1975, *Irreducible Tensor Methods : An Introduction for Chemists*, Academic New York 1975

[45] Silvera I. F., Rev. Mod. Phys., 1980, 52, 393

[46] van Dishoeck E. F. et al., 1998, ApJ, 502, 799

[47] Viti S., Tennyson J., Polyansky O.L., 1997, MNRAS, 287, 79

[48] Watson J. K. G, 1967, J. Chem. Phys., 46, 1935

[49] Wernli M., 2006, *Collisions moléculaires inélastiques dans l'univers froid : nouvelles surfaces de potentiel et taux de collisions pour CO, HC_3N et H_2O avec H_2 et He.*, Thèse de Doctorat

[50] Wernli M., Valiron P., Faure A., Wiesenfeld L., Jankowski P., Szalewicz K., 2006, A&A, 446, 367

[51] Wernli M., Wiesenfeld L., Faure A., Valiron P., 2006, arXiv :physics/0611258, accepté dans A&A

[52] Wigner E.P., 1959, *Group Theory*, Academic New York 1959

[53] Wilson T. L., Gaume R. A., Gensheimer P., Jonhston K. J., 2000, ApJ, 538, 665

[54] Wright M. C. H., Plambeck R. L., Wilner D. J., 1996, ApJ, 469, 216

[55] Wright C. M., van Dishoeck E. F., Black J. H., Feuchtgruber H., Cernicharo J., González–Alfonso E., de Graauw Th., 2000, A&A, 358, 689

Chapitre 11

Conclusion

L'analyse du rayonnement émis par une molécule lorsque le peuplement de ses niveaux d'énergie s'effectue hors–ETL nécessite de connaître les constantes de vitesse de collision caractérisant l'excitation de cette molécule par collision avec la ou les espèces moléculaires majoritaires du milieu. Dans le cadre de l'étude de l'émission observée dans les régions de faible densité, et notamment les régions de formation d'étoiles, il est donc nécessaire de connaître ces constantes pour les collisions avec H_2. Ajoutons que dans un futur proche, les observations qui seront effectuées par *Herschel* et par *ALMA* seront d'une résolution spectrale et angulaire suffisante pour que la précision sur les taux de collision soit l'un des paramètres critiques de la modélisation des régions observées.

Cette thèse s'inscrit dans ce cadre et porte sur les molécules N_2H^+ et H_2O. Tout d'abord, une étude a été menée sur l'excitation collisionnelle de ces molécules avec les partenaires respectifs He et H_2. Ensuite, une analyse du rayonnement observé de ces molécules en provenance de régions de formation d'étoiles a été effectuée.

N_2H^+

Dans le cas de N_2H^+, les taux de collision disponibles avant ce travail concernaient la structure rotationnelle de N_2H^+ et considéraient des collisions avec He. La précision alors obtenue sur les taux était de plus limitée par les moyens numériques de l'époque.

Une première étape du travail a donc consisté à effectuer une étude quantique de la dynamique collisionnelle qui a amené à la détermination de constantes de vitesse de collision entre niveaux hyperfins. Le calcul a été effectué à partir d'une surface d'énergie potentielle déterminée par une méthode *ab initio* et calculée par M. Meuwly. L'approche Close Coupling incluant la structure hyperfine étant trop onéreuse du point de vue du temps de calcul, nous avons utilisé une méthode de recouplage. Le formalisme de cette méthode existait pour le cas d'une molécule possédant un spin nucléaire et il a été étendu, dans le cas présent, à celui d'une molécule possédant deux spins nucléaires. Une étude qualitative du comportement des sections efficaces dans ce formalisme a ensuite été effectuée et nous a permis de dégager certaines propriétés expliquant le comportement relatif des sections efficaces hyperfines associées à une transition rotationnelle donnée. Cette étude de la dynamique de N_2H^+–He a finalement abouti à la détermination de constantes de vitesse de collision pour les niveaux hyperfins associés aux 7 premiers niveaux rotationnels de N_2H^+ et pour la gamme de température $T = 5 - 50$ K.

Les taux calculés ont ensuite été utilisés afin de discuter l'émission observée pour N_2H^+ dans les régions de formation d'étoiles de faible masse, cette molécule étant particulièrement bien adaptée à la caractérisation des coeurs denses qui y sont présents. En règle générale, les observations des transitions hyperfines associées à la transition $j = 1 - 0$ de cette molécule présentent des rapports d'intensité difficiles à reproduire. Les explications possibles de l'origine de ces anomalies d'intensité peuvent être la précision des taux de collisions utilisés ou un effet lié à une mésestimation des opacités des différentes transitions hyperfines. A partir des taux calculés durant cette thèse, il nous a été possible de discuter ces différentes origines.

En comparant plusieurs jeux de taux de collision, il est apparu que la précision avec laquelle ils sont déterminés se répercute sur l'estimation de l'abondance de N_2H^+ mais ne permet pas

d'expliquer les anomalies d'intensité : les écarts relatifs entre les intensités obtenues à partir des différents jeux de taux pour les transitions hyperfines de $j = 1 - 0$ sont inférieurs aux écarts entre les observations et les modèles, pour les transitions $jF_1F = 110-011$ et $112-012$. En revanche, nous avons constaté que le choix de la méthode adoptée lors de la résolution du transfert de rayonnement et le choix fait pour décrire la structure en densité et température du nuage ont une influence considérable sur les spectres émergeant. En particulier, il est montré que la structure en densité joue un rôle fondamental : les régions externes peu denses absorbent le rayonnement des régions internes et l'efficacité de l'absorption dépend de l'opacité de la transition hyperfine considérée. Finalement, après l'étude faite durant cette thèse, il semble que les anomalies d'intensité puissent être reproduites en prenant en compte la diffusion du rayonnement par les régions extérieures aux coeurs denses où la densité est plus faible.

Au cours de la thèse, nous avons effectué des observations des transitions $j = 1 - 0$, $2 - 1$ et $3 - 2$ de N_2H^+ et $j = 2 - 1$ et $3 - 2$ de N_2D^+, au radio–télescope de 30-m de Pico Veleta. Notons qu'il s'agissait de la première observation faite de la transition $j = 2 - 1$ de N_2H^+, rendue possible par l'excellente connaissance qu'à J. Cernicharo du télescope de 30-m et par les conditions météorologiques favorables (la transition se situe à 183 GHz, en dehors de la bande passante du télescope et à une fréquence où l'opacité de l'atmosphère est importante). Ces observations ont ensuite été modélisées ce qui a permis de contraindre, d'une part, la structure en densité et température des nuages et d'autre part, les abondances respectives de N_2H^+ et N_2D^+. En comparant les résultats obtenus par rapport à d'autres estimations faites pour la densité des nuages, il apparaît que les estimations basées sur les observations de N_2H^+ sont en bon accord avec celles liées à une analyse du continuum en émission dû à la poussière. En revanche, les écarts sont plus importants lorsque ces estimations sont comparées à celles faites à partir d'autres molécules. Les origines possibles sont nombreuses : la méthode d'analyse, la description de la structure du nuage, la répartition de l'abondance des molécules à des échelles non résolues, l'incertitude sur les taux de collision, etc ...

H_2O

La molécule d'eau est présente dans l'univers dans des environnements variés (p. ex. régions de formation d'étoiles, enveloppes circumstellaires, comètes, planètes ...). Dans les régions froides ainsi que, par exemple, dans les atmosphères circumstellaires, la molécule H_2 est parmi les espèces les plus abondantes. Pour cette raison, le système collisionnel H_2O–H_2 a déjà été le sujet d'études : les taux de collisions actuellement disponibles couvrent la gamme 5–140 K.

L'importance de la molécule d'eau, dont l'observation sera le principal objectif du satellite *Herschel*, a motivé le calcul d'une SEP de plus grande précision par rapport à celle précédemment utilisée, ce calcul ayant été effectué par Faure et al. Au cours de cette thèse, nous avons donc utilisé cette surface avec comme principal objectif, la réactualisation des constantes de vitesse de collision actuellement disponibles, l'extension à de plus hautes températures et la prise en compte d'un plus grand nombre de niveaux rotationnels. De plus, en raison de la qualité de la surface et de l'existence préalable de taux pour le système H_2O–H_2, le parti a été pris de ne pas avoir recours à des approximations lors des calculs de dynamique collisionnelle. En raison de la lourdeur des calculs, ceux–ci sont actuellement toujours en cours et vont aboutir dans peu de temps à un jeu de taux de collisions pour ortho–H_2O avec les symétries para et ortho de H_2, incluant les 20 premiers niveaux rotationnels de H_2O et les 3 premiers niveaux rotationnels de H_2, la gamme de température couverte étant $T = 5 - 300$ K.

L'analyse du comportement des sections efficaces pour les collisions avec les espèces ortho et para de H_2 a notamment permis de mettre en avant l'influence jouée par les termes liés à l'interaction avec le quadrupole de H_2 : ces termes sont à l'origine des différences de magnitude entre les sections efficaces avec ortho– ou para–H_2.

Un second objectif a été de déterminer les paramètres d'élargissement de raie par collision des

transitions radiatives de H_2O, ces données étant utiles à l'interprétation des observations faites de cette molécule dans les atmosphères planétaires. De plus, l'existence de données expérimentales pour la transition $4_{14} - 3_{21}$ permet de tester la qualité de la surface d'énergie potentielle et doit donc permettre à terme d'estimer la qualité des constantes de vitesse de collision.

Durant cette thèse, nous nous sommes de plus intéressés à l'analyse de l'émission de la molécule d'eau dans le nuage d'Orion et à la position de la source compacte en infra–rouge IRc2. La modélisation s'est basée sur des observations faites par le satellite *ISO* d'un grand nombre de transitions rotationnelles de H_2O ainsi que des isotopologues ^{18}O et ^{17}O. L'importance jouée par le rayonnement infra–rouge dans le peuplement des niveaux d'énergie a motivé l'implémentation dans le code de transfert de rayonnement non–local d'un traitement rigoureux de l'émission par les poussières. Ceci a permis, en modélisant simultanément les transitions de H_2O et le continuum observé dans la direction de IRc2, de contraindre les paramètres physiques de la région (densité et température) ainsi que l'abondance de l'eau.

Annexe A

Body–Fixed

A.1 Parité et norme des fonctions angulaires en BF

Parité

Dans cette annexe, on se réfère en partie au livre de Zhang (c.f. référence [35] du chapitre 1). Il a été vu à la section 1.3 que les fonctions d'onde en BF, définies suivant :

$$\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{\alpha\Omega} = D^{J}_{\Omega M}\, \mathcal{F}^{j_{12}\Omega}_{j_1 m_1 j_2 m_2} \tag{A.1}$$

ne sont pas fonctions propres de l'opérateur parité Π, l'action de cet opérateur amenant à :

$$\Pi\, \tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{\alpha\pm\Omega} = (-1)^{j_1+j_2+j_{12}-J}\, \tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{\alpha\mp\Omega} \tag{A.2}$$

A partir de cette expression, on voit qu'il est néanmoins possible de construire une fonction propre de l'opérateur parité en prenant une combinaison linéaire des fonctions $\mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\Omega}$ et $\mathcal{Y}^{JM}_{\alpha-\Omega}$. En adoptant cette définition, on constate qu'il est suffisant de ne s'intéresser qu'aux valeurs $\Omega \geq 0$, et on introduit la notation $\bar{\Omega} = |\Omega|$ pour définir :

$$\tilde{\mathcal{Y}}^{JM\epsilon}_{\alpha\bar{\Omega}} = \tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{\alpha\bar{\Omega}} + \epsilon'\, \tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{\alpha-\bar{\Omega}} \tag{A.3}$$

L'action de l'opérateur Π sur cette fonction est alors :

$$\Pi\, \tilde{\mathcal{Y}}^{JM\epsilon}_{\alpha\bar{\Omega}} = (-1)^{j_1+j_2+j_{12}-J}\, \epsilon' \left(\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{\alpha\bar{\Omega}} + \epsilon' \tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{\alpha-\bar{\Omega}}\right) = \epsilon\, \tilde{\mathcal{Y}}^{JM\epsilon}_{\alpha\bar{\Omega}} \tag{A.4}$$

où ϵ' est choisi afin que la fonction soit de parité $\epsilon = \pm 1$, soit : $\epsilon' = (-1)^{j_1+j_2+j_{12}-J}\, \epsilon$.

Norme

La norme des fonctions adaptées en parité est une combinaison linéaire d'intégrales du type :

$$\begin{aligned} \int \mathrm{d}\hat{r}\, \mathrm{d}\hat{\rho}_1\, \mathrm{d}\hat{\rho}_2\, \tilde{\mathcal{Y}}^{JM\,*}_{\alpha\bar{\Omega}'}\, \tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{\alpha\bar{\Omega}} &= \int \mathrm{d}\hat{r}\, D^{J\,*}_{\Omega' M}(\hat{r})\, D^{J}_{\Omega M}(\hat{r}) \\ &\times \int \mathrm{d}\hat{\rho}_1\, \mathrm{d}\hat{\rho}_2\, \mathcal{F}^{j_{12}\,\Omega'\,*}_{j_1 m'_1 j_2 m'_2}(\hat{\rho}_1, \hat{\rho}_2)\, \mathcal{F}^{j_{12}\,\Omega}_{j_1 m_1 j_2 m_2}(\hat{\rho}_1, \hat{\rho}_2) \end{aligned} \tag{A.5}$$

En utilisant la relation d'orthonormalité entre harmoniques sphériques :

$$\int \mathrm{d}\hat{\rho}\, Y^{*}_{l_1\, m_1}(\hat{\rho})\, Y_{l_2\, m_2}(\hat{\rho}) = \delta_{l_1\, l_2}\, \delta_{m_1\, m_2} \tag{A.6}$$

on obtient :

$$\begin{aligned}
& \int \mathrm{d}\hat{\rho}_1\,\mathrm{d}\hat{\rho}_2\,\mathcal{F}^{j_{12}\,\Omega'\,*}_{j_1 m_1' j_2 m_2'}(\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\,\mathcal{F}^{j_{12}\,\Omega}_{j_1 m_1 j_2 m_2}(\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) \\
= & \int \mathrm{d}\hat{\rho}_1\,\mathrm{d}\hat{\rho}_2 \sum_{m_1' m_2'} C^{j_{12}\Omega'}_{j_1 m_1' j_2 m_2'}\,Y^*_{j_1 m_1'}(\hat{\rho}_1)\,Y^*_{j_2 m_2'}(\hat{\rho}_2) \sum_{m_1 m_2} C^{j_{12}\Omega}_{j_1 m_1 j_2 m_2}\,Y_{j_1 m_1}(\hat{\rho}_1)\,Y_{j_2 m_2}(\hat{\rho}_2) \\
= & \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m_1' m_2'}} C^{j_{12}\Omega'}_{j_1 m_1' j_2 m_2'}\,C^{j_{12}\Omega}_{j_1 m_1 j_2 m_2} \int Y^*_{j_1 m_1'}(\hat{\rho}_1)\,Y_{j_1 m_1}(\hat{\rho}_1)\,\mathrm{d}\hat{\rho}_1 \int Y^*_{j_2 m_2'}(\hat{\rho}_2)\,Y_{j_2 m_2}(\hat{\rho}_2)\,\mathrm{d}\hat{\rho}_2 \\
= & \sum_{m_1\,m_2} C^{j_{12}\Omega'}_{j_1 m_1 j_2 m_2}\,C^{j_{12}\Omega}_{j_1 m_1 j_2 m_2} = \delta_{\Omega\,\Omega'} \qquad \text{(A.7)}
\end{aligned}$$

D'autre part, à partir de la relation d'orthogonalité :

$$\begin{aligned}
\int \mathrm{d}\hat{r}\,D^{J_1\,*}_{M_1 M_1'}(\hat{r})\,D^{J_2}_{M_2 M_2'}(\hat{r}) &= \int \mathrm{d}\phi\,\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,D^{J_1\,*}_{M_1 M_1'}(\phi,\theta,0)\,D^{J_2}_{M_2 M_2'}(\phi,\theta,0) \\
&= \frac{4\pi}{[J_1]}\,\delta_{J_1\,J_2}\,\delta_{M_1\,M_2}\,\delta_{M_1'\,M_2'} \qquad \text{(A.8)}
\end{aligned}$$

on obtient que l'expression A.5 se simplifie suivant :

$$\int \mathrm{d}\hat{r}\,\mathrm{d}\hat{\rho}_1\,\mathrm{d}\hat{\rho}_2\,\tilde{\mathcal{Y}}^{JM\,*}_{\alpha\bar{\Omega}'}\,\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{\alpha\bar{\Omega}} = \frac{4\pi}{[J]}\,\delta_{\Omega\,\Omega'} \qquad \text{(A.9)}$$

Cette relation permet de calculer la norme des fonctions $\tilde{\mathcal{Y}}^{JM\epsilon}_{\alpha\bar{\Omega}}$:

$$\begin{aligned}
\int \mathrm{d}\hat{r}\,\mathrm{d}\hat{\rho}_1\,\mathrm{d}\hat{\rho}_2\,\left|\tilde{\mathcal{Y}}^{JM\epsilon}_{\alpha\bar{\Omega}}\right|^2 &= \int \mathrm{d}\hat{r}\,\mathrm{d}\hat{\rho}_1\,\mathrm{d}\hat{\rho}_2\,\left(\left|\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{\alpha\bar{\Omega}}\right|^2 + \left|\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{\alpha-\bar{\Omega}}\right|^2 + \epsilon\left[\tilde{\mathcal{Y}}^{JM\,*}_{\alpha\bar{\Omega}}\,\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{\alpha-\bar{\Omega}} + \tilde{\mathcal{Y}}^{JM\,*}_{\alpha-\bar{\Omega}}\,\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{\alpha\bar{\Omega}}\right]\right) \\
&= \frac{4\pi}{[J]}\,[2(1+\epsilon\,\delta_{\bar{\Omega}\,0})] \qquad \text{(A.10)}
\end{aligned}$$

En constatant de plus à partir de la relation A.3 que pour $\bar{\Omega} = 0$, seul l'état de parité $\epsilon = 1$ existe, on obtient l'expression des fonctions angulaires normées :

$$\begin{aligned}
\mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\,\bar{\Omega}} &= \sqrt{\frac{[J]}{4\pi}}\,\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{\alpha\,\bar{\Omega}} \qquad \text{(A.11)} \\
\mathcal{Y}^{JM\epsilon}_{\alpha\,\bar{\Omega}} &= \sqrt{\frac{[J]}{4\pi}}\,\frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{\bar{\Omega}0})}}\,\tilde{\mathcal{Y}}^{JM\epsilon}_{\alpha\,\bar{\Omega}} \qquad \text{(A.12)}
\end{aligned}$$

Transformation unitaire

A partir de la définition A.11 des fonctions normées, et de la relation reliant les fonctions SF aux fonctions BF (c.f. éq. 1.81 de la section 1.3.1), on obtient :

$$\begin{aligned}
\mathcal{Y}^{JM}_{\alpha l}\,(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) &= \sum_{\Omega} \sqrt{\frac{[l]}{4\pi}}\,C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l\,0}\,\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{\alpha\,\Omega}\,(\hat{r}',\hat{\rho}_1',\hat{\rho}_2') \qquad \text{(A.13)} \\
&= \sum_{\Omega} \sqrt{\frac{[l]}{[J]}}\,C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l\,0}\,\mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\Omega}\,(\hat{r}',\hat{\rho}_1',\hat{\rho}_2') \qquad \text{(A.14)}
\end{aligned}$$

la relation inverse étant :

$$\mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\,\Omega}\,(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) = \sum_{l} \sqrt{\frac{[l]}{[J]}}\,C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l\,0}\,\mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\,l}\,(\hat{r}',\hat{\rho}_1',\hat{\rho}_2') \qquad \text{(A.15)}$$

A partir de cette dernière relation et de la définition A.12 des fonctions adaptées en parité et normées, on obtient la transformation :

$$\begin{aligned}
\mathcal{Y}^{JM\,\epsilon}_{\alpha\,\bar{\Omega}} &= \frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{\bar{\Omega}\,0})}}\left(\sum_l \sqrt{\frac{[l]}{[J]}}\left[C^{J\,\bar{\Omega}}_{j_{12}\,\bar{\Omega}\,l\,0}\,\mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\,l} + (-1)^{j_{12}+l-J}\,C^{J\,-\bar{\Omega}}_{j_{12}\,-\bar{\Omega}\,l\,0}\,\mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\,l}\right]\right) \\
&= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{1+\delta_{\bar{\Omega}\,0}}}\left(\sum_l \sqrt{\frac{[l]}{[J]}}\,C^{J\,\bar{\Omega}}_{j_{12}\,\bar{\Omega}\,l\,0}\,\mathcal{Y}^{JM}_{\alpha\,l}\right) \qquad \text{(A.16)}
\end{aligned}$$

A.2 Eléments de matrice

Action des opérateurs

Afin d'exprimer l'action du moment orbital dans le référentiel BF, on écrit $\hat{l}$ sous la forme :

$$\hat{l}^{\,2} = \hat{J}^{\,2} + \hat{j}^{\,2}_{12} - 2\hat{j}_{12z'}\hat{J}_{z'} - \left(\hat{J}^{+}\hat{j}^{-}_{12} + \hat{J}^{-}\hat{j}^{+}_{12}\right) \qquad \text{(A.17)}$$

Les différents opérateurs apparaissant dans cette expression agissent suivant :

$$\begin{aligned}
\hat{J}^{\pm}\,D^{J}_{\bar{\Omega}\,M} &= \hbar\,\alpha^{\mp}_{J\,\bar{\Omega}}\,D^{J}_{\bar{\Omega}\mp 1\,M} && \text{(A.18)}\\
\hat{j}^{\pm}_{12}\,\mathcal{F}^{j_{12}\,\bar{\Omega}}_{j_1 m_1 j_2 m_2} &= \hbar\,\alpha^{\pm}_{j_{12}\,\bar{\Omega}}\,\mathcal{F}^{j_{12}\,\bar{\Omega}\pm 1}_{j_1 m_1 j_2 m_2} && \text{(A.19)}\\
\hat{J}_{z'}\,D^{J}_{\bar{\Omega}\,M} &= \hbar\,\bar{\Omega}\,D^{J}_{\bar{\Omega}\,M} && \text{(A.20)}\\
\hat{J}^{\,2}\,D^{J}_{\bar{\Omega}\,M} &= \hbar^2\,J(J+1)\,D^{J}_{\bar{\Omega}\,M} && \text{(A.21)}\\
\hat{j}^{\,2}_{12}\,\mathcal{F}^{j_{12}\,\bar{\Omega}}_{j_1 m_1 j_2 m_2} &= \hbar^2\,j_{12}(j_{12}+1)\,\mathcal{F}^{j_{12}\,\bar{\Omega}}_{j_1 m_1 j_2 m_2} && \text{(A.22)}
\end{aligned}$$

avec :

$$\alpha^{\pm}_{AB} = \sqrt{A(A+1) - B(B\pm 1)} \qquad \text{(A.23)}$$

On rappelle de plus, que dans le référentiel BF, on a l'égalité : $\hat{J}_{z'} = \hat{j}_{12\,z'}$.

Eléments hors diagonaux

L'action conjuguée des opérateurs d'*annihilation* et de *création* amène, à partir des relations précédentes, à :

$$\hat{J}^{\pm}\,\hat{j}^{\mp}_{12}\,\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{j_{12}\,\bar{\Omega}} = \left(\hat{J}^{\pm}\,D^{J}_{\bar{\Omega}\,M}\right)\left(\hat{j}^{\mp}_{12}\,\mathcal{F}^{j_{12}\,\bar{\Omega}}_{j_1 m_1 j_2 m_2}\right) = \hbar^2\,\alpha^{\mp}_{J\bar{\Omega}}\,\alpha^{\mp}_{j_{12}\,\bar{\Omega}}\,\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{j_{12}\,\bar{\Omega}\mp 1} \qquad \text{(A.24)}$$

Ceci permet alors d'écrire :

$$\begin{aligned}
&\left[\hat{J}^{+}\hat{j}^{-}_{12} + \hat{J}^{-}\hat{j}^{+}_{12}\right]\tilde{\mathcal{Y}}^{JM\epsilon}_{j_{12}\,\bar{\Omega}} = \left(\hat{J}^{+}\hat{j}^{-}_{12} + \hat{J}^{-}\hat{j}^{+}_{12}\right)\left(\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{j_{12}\,\bar{\Omega}} + \epsilon\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{j_{12}\,-\bar{\Omega}}\right) \\
= \quad & \hbar^2\,\alpha^{-}_{J\,\bar{\Omega}}\,\alpha^{-}_{j_{12}\,\bar{\Omega}}\,\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{j_{12}\,\bar{\Omega}-1} + \epsilon\,\hbar^2\,\alpha^{-}_{J-\bar{\Omega}}\,\alpha^{-}_{j_{12}-\bar{\Omega}}\,\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{j_{12}\,-\bar{\Omega}-1} \qquad \text{(A.25)}\\
& + \hbar^2\,\alpha^{+}_{J\,\bar{\Omega}}\,\alpha^{+}_{j_{12}\,\bar{\Omega}}\,\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{j_{12}\,\bar{\Omega}+1} + \epsilon\,\hbar^2\,\alpha^{+}_{J-\bar{\Omega}}\,\alpha^{+}_{j_{12}-\bar{\Omega}}\,\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{j_{12}\,-\bar{\Omega}+1} \\
= \quad & \hbar^2\,\alpha^{-}_{J\,\bar{\Omega}}\,\alpha^{-}_{j_{12}\,\bar{\Omega}}\left(\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{j_{12}\,\bar{\Omega}-1} + \epsilon\,\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{j_{12}-(\bar{\Omega}-1)}\right) + \hbar^2\,\alpha^{+}_{J\,\bar{\Omega}}\,\alpha^{+}_{j_{12}\,\bar{\Omega}}\left(\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{j_{12}\,\bar{\Omega}+1} + \epsilon\,\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{j_{12}-(\bar{\Omega}+1)}\right)
\end{aligned}$$

où l'on a utilisé la relation : $\alpha^{\pm}_{A-B} = \alpha^{\mp}_{AB}$. Les fonctions $\mathcal{Y}^{JM\epsilon}_{j_{12}\,\bar{\Omega}}$ étant définies à partir de $\bar{\Omega}$, on est amené à considérer le cas $\bar{\Omega} = 0$ à part. Si l'on considère le premier terme, on a alors :

$$\begin{aligned}
&\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{j_{12}\,\bar{\Omega}-1} + \epsilon\,\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{j_{12}-(\bar{\Omega}-1)} = \delta_{\bar{\Omega}\,0}\left[\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{j_{12}\,\bar{\Omega}-1} + \epsilon\,\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{j_{12}-(\bar{\Omega}-1)}\right] + (1-\delta_{\bar{\Omega}\,0})\left[\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{j_{12}\bar{\Omega}-1} + \epsilon\,\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{j_{12}-(\bar{\Omega}-1)}\right]\\
&= \delta_{\bar{\Omega}\,0}\,\epsilon\left[\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{j_{12}\,\bar{\Omega}+1} + \epsilon\,\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{j_{12}-(\bar{\Omega}+1)}\right] + (1-\delta_{\bar{\Omega}\,0})\left[\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{j_{12}\,\bar{\Omega}-1} + \epsilon\,\tilde{\mathcal{Y}}^{JM}_{j_{12}-(\bar{\Omega}-1)}\right]\\
&= \sqrt{\frac{4\pi}{[J]}}\left[\delta_{\bar{\Omega}\,0}\sqrt{2}\,\mathcal{Y}^{JM\epsilon}_{j_{12}\,\bar{\Omega}+1} + (1-\delta_{\bar{\Omega}\,0})\,\sqrt{2(1+\delta_{\bar{\Omega}\,1})}\,\mathcal{Y}^{JM\epsilon}_{j_{12}\,\bar{\Omega}-1}\right]
\end{aligned} \tag{A.26}$$

On obtient donc :

$$\begin{aligned}
\left[\hat{J}^{+}\hat{j}^{-}_{12} + \hat{J}^{-}\hat{j}^{+}_{12}\right]\mathcal{Y}^{JM\epsilon}_{j_{12}\,\bar{\Omega}} &= \frac{\hbar^2}{\sqrt{2(1+\delta_{\bar{\Omega}\,0})}}\Big\{\alpha^{-}_{J\,\bar{\Omega}}\,\alpha^{-}_{j_{12}\,\bar{\Omega}}\Big[\delta_{\bar{\Omega}\,0}\sqrt{2}\,\mathcal{Y}^{JM\epsilon}_{j_{12}\,\bar{\Omega}+1}\\
&+ (1-\delta_{\bar{\Omega}\,0})\,\sqrt{2(1+\delta_{\bar{\Omega}\,1})}\,\mathcal{Y}^{JM\epsilon}_{j_{12}\,\bar{\Omega}-1}\Big] + \alpha^{+}_{J\,\bar{\Omega}}\,\alpha^{+}_{j_{12}\,\bar{\Omega}}\sqrt{2}\mathcal{Y}^{JM\epsilon}_{j_{12}\,\bar{\Omega}+1}\Big\}\\
&= \frac{\hbar^2}{\sqrt{2(1+\delta_{\bar{\Omega}\,0})}}\Big\{(1+\delta_{\bar{\Omega}\,0})\,\alpha^{+}_{J\,\bar{\Omega}}\,\alpha^{+}_{j_{12}\,\bar{\Omega}}\sqrt{2}\mathcal{Y}^{JM\epsilon}_{j_{12}\,\bar{\Omega}+1}\\
&+ \alpha^{-}_{J\,\bar{\Omega}}\,\alpha^{-}_{j_{12}\,\bar{\Omega}}\,(1-\delta_{\bar{\Omega}\,0})\,\sqrt{2(1+\delta_{\bar{\Omega}\,1})}\,\mathcal{Y}^{JM\epsilon}_{j_{12}\,\bar{\Omega}-1}\Big\}
\end{aligned} \tag{A.27}$$

où l'on a utilisé le fait que $\alpha^{\pm}_{A\,0} = \alpha^{\mp}_{A\,0}$. On obtient finalement :

$$\begin{aligned}
\left[\hat{J}^{+}\hat{j}^{-}_{12} + \hat{J}^{-}\hat{j}^{+}_{12}\right]\mathcal{Y}^{JM\epsilon}_{j_{12}\,\bar{\Omega}} &= \hbar^2\Big[\sqrt{1+\delta_{\bar{\Omega}\,0}}\,\alpha^{+}_{J\,\bar{\Omega}}\,\alpha^{+}_{j_{12}\,\bar{\Omega}}\,\mathcal{Y}^{JM\epsilon}_{j_{12}\,\bar{\Omega}+1}\\
&+ \alpha^{-}_{J\,\bar{\Omega}}\,\alpha^{-}_{j_{12}\,\bar{\Omega}}\,(1-\delta_{\bar{\Omega}\,0})\,\sqrt{1+\delta_{\bar{\Omega}\,1}}\,\mathcal{Y}^{JM\epsilon}_{j_{12}\,\bar{\Omega}-1}\Big]
\end{aligned} \tag{A.28}$$

En utilisant la notation de Dirac, avec la correspondance $\mathcal{Y}^{JM\epsilon}_{j_{12}\,\bar{\Omega}} \equiv \left|j_{12}\,\bar{\Omega}JM\epsilon\,\right\rangle$, on ecrit :

$$\begin{aligned}
&\left\langle j'_{12},\bar{\Omega}'JM\epsilon\,\middle|\left[\hat{J}^{+}\hat{j}^{-}_{12} + \hat{J}^{-}\hat{j}^{+}_{12}\right]\middle|j_{12}\,\bar{\Omega}JM\epsilon\,\right\rangle \qquad (A.29)\\
&= \hbar^2\left[\sqrt{1+\delta_{\bar{\Omega}\,0}}\,\alpha^{+}_{J\,\bar{\Omega}}\,\alpha^{+}_{j_{12}\,\bar{\Omega}}\,\delta_{j'_{12}\,j_{12}}\delta_{\Omega'\,\Omega+1} + \alpha^{-}_{J\bar{\Omega}}\,\alpha^{-}_{j_{12}\,\bar{\Omega}}\,(1-\delta_{\bar{\Omega}\,0})\,\sqrt{1+\delta_{\bar{\Omega}\,1}}\,\delta_{j'_{12}\,j_{12}}\delta_{\Omega'\,\Omega-1}\right]
\end{aligned}$$

A partir de cette expression, et en remarquant que l'on a $\alpha^{\pm}_{AB\mp1} = \alpha^{\mp}_{AB}$, on trouve pour les éléments de matrice :

$$\left\langle j_{12}\,\bar{\Omega}JM\epsilon\,\middle|\left[\hat{J}^{+}\hat{j}^{-}_{12} + \hat{J}^{-}\hat{j}^{+}_{12}\right]\middle|j_{12}\,\bar{\Omega}+1JM\epsilon\,\right\rangle = \hbar^2\sqrt{1+\delta_{\bar{\Omega}\,0}}\,\alpha^{+}_{J\bar{\Omega}}\,\alpha^{+}_{j_{12}\bar{\Omega}} \tag{A.30}$$

$$\left\langle j_{12}\bar{\Omega}JM\epsilon\,\middle|\left[\hat{J}^{+}\hat{j}^{-}_{12} + \hat{J}^{-}\hat{j}^{+}_{12}\right]\middle|j_{12}\bar{\Omega}-1JM\epsilon\,\right\rangle = \hbar^2\sqrt{1+\delta_{\bar{\Omega}\,1}}\,\alpha^{-}_{J\bar{\Omega}}\,\alpha^{-}_{j_{12}\bar{\Omega}} \tag{A.31}$$

On notera de plus que les deux expressions ainsi obtenues sont équivalentes. En effet, si l'on considère par exemple l'expression A.31, on voit qu'en posant $\bar{\Omega} = \bar{\Omega}' + 1$ on retrouve l'expression A.30 (en ayant fait le constat que les éléments de matrice sont réels.).

Annexe B

Eléments de couplage par le potentiel

B.1 Interaction diatome–diatome dans le référentiel SF

En SF, le potentiel d'interaction de deux molécules diatomiques s'exprime :

$$V_{int}\left(\vec{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2,\right) = \sum_{L_1\,L_2\,L} A_{L_1\,L_2\,L}\left(r\right) \sum_{N_1\,N_2\,N} C^{L\,N}_{L_1\,N_1\,L_2\,N_2}\, Y_{L_1\,N_1}(\hat{\rho}_1)\, Y_{L_2\,N_2}(\hat{\rho}_2)\, Y^*_{L\,N}(\hat{r}) \tag{B.1}$$

En utilisant la définition des fonctions angulaires (c.f équation 1.55 de la partie 1.2.3) on détermine pour les éléments de couplage du potentiel :

$$\begin{aligned}
\mathcal{A} &= \int \mathcal{Y}^{JM*}_{\alpha' l'}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\,\hat{V}_{int}\,\mathcal{Y}^{JM}_{\alpha l}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\,\mathrm{d}\hat{\rho}_1\,\mathrm{d}\hat{\rho}_2\,\mathrm{d}\hat{r} \\
&= \sum_{L_1\,L_2\,L} A_{L_1\,L_2\,L}\left(r\right) \sum_{N_1\,N_2\,N} \sum_{\substack{m'_1 m'_2 \\ m'_{12} m_{l'}}} \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m_{12} m_l}} C^{j'_{12}\,m'_{12}}_{j'_1\,m'_1\,j'_2\,m'_2} C^{J\,M}_{j'_{12}\,m'_{12}\,l'\,m_{l'}} C^{L\,N}_{L_1\,N_1\,L_2\,N_2}\, C^{j_{12}\,m_{12}}_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2} C^{J\,M}_{j_{12}\,m_{12}\,l\,m_l} \\
&\quad \times \int Y_{j_1\,m_1}(\hat{\rho}_1)\,Y_{L_1\,N_1}(\hat{\rho}_1)\,Y^*_{j'_1\,m'_1}(\hat{\rho}_1)\,\mathrm{d}\,\hat{\rho}_1 \times \int Y_{j_2\,m_2}(\hat{\rho}_2)\,Y_{L_2\,N_2}(\hat{\rho}_2)\,Y^*_{j'_2\,m'_2}(\hat{\rho}_2)\,\mathrm{d}\,\hat{\rho}_2 \\
&\quad \times \int Y^*_{l'\,m_{l'}}(\hat{r})\,Y^*_{L\,N}(\hat{r})\,Y_{l\,m_l}(\hat{r})\,\mathrm{d}\,\hat{r}
\end{aligned}$$

L'intégration sur les coordonnées angulaires est obtenue à partir de la relation :

$$\int Y_{l_1\,m_1}(\hat{R})\,Y_{l_2\,m_2}(\hat{R})\,Y^*_{l_3\,m_3}(\hat{R})\,\mathrm{d}\,\hat{R} = (4\pi)^{-\frac{1}{2}}\sqrt{\frac{[l_1 l_2]}{[l_3]}}\,C^{l_3\,0}_{l_1\,0\,l_2\,0}\,C^{l_3\,m_3}_{l_1\,m_1\,l_2\,m_2} \tag{B.2}$$

Ce qui permet de réécrire B.2 suivant :

$$\mathcal{A} = (4\pi)^{-\frac{3}{2}} \sum_{L_1\,L_2\,L} A_{L_1\,L_2\,L}\left(r\right) \sqrt{\frac{[j_1 L_1 j_2 L_2 l' L]}{[j'_1 j'_2 l]}}\,C^{j'_1\,0}_{j_1\,0\,L_1\,0}\,C^{j'_2\,0}_{j_2\,0\,L_2\,0}\,C^{l\,0}_{l'\,0\,L\,0} \times \mathcal{B}$$

avec :

$$\begin{aligned}
\mathcal{B} &= \sum_{N_1\,N_2\,N} \sum_{\substack{m_{12} m_l \\ m'_{12} m_{l'}}} C^{J\,M}_{j'_{12}\,m'_{12}\,l'\,m_{l'}} C^{L\,N}_{L_1\,N_1\,L_2\,N_2}\, C^{J\,M}_{j_{12}\,m_{12}\,l\,m_l} C^{l\,m_l}_{l'\,m_{l'}\,L\,N} \\
&\times \underbrace{\sum_{\substack{m_1 m'_1 \\ m_2 m'_2}} C^{j'_{12}\,m'_{12}}_{j'_1\,m'_1\,j'_2\,m'_2} C^{j_{12}\,m_{12}}_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2} C^{j'_1\,m'_1}_{j_1\,m_1\,L_1\,N_1}\, C^{j'_2\,m'_2}_{j_2\,m_2\,L_2\,N_2}}_{\mathcal{C}}
\end{aligned} \tag{B.3}$$

A partir de la règle de sommation :

$$\sum_{\beta\gamma\epsilon\phi} C^{a\,\alpha}_{b\,\beta\,c\,\gamma}\, C^{d\,\delta}_{e\,\epsilon\,f\,\phi}\, C^{b\,\beta}_{e\,\epsilon\,g\,\eta}\, C^{c\,\gamma}_{f\,\phi\,j\,\mu} = \sum_{k\,\kappa} [bcdk]^{\frac{1}{2}}\, C^{k\,\kappa}_{g\,\eta\,j\,\mu}\, C^{a\,\alpha}_{d\,\delta\,k\,\kappa} \begin{Bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ k & g & j \end{Bmatrix} \tag{B.4}$$

et avec la correspondance :

$$\begin{array}{ccccccc} (a,\alpha) \equiv (j'_{12}, m'_{12}) & ; & (b,\beta) \equiv (j'_1, m'_1) & ; & (c,\gamma) \equiv (j'_2, m'_2) & ; & (d,\delta) \equiv (j_{12}, m_{12}) \\ (e,\epsilon) \equiv (j_1, m_1) & ; & (f,\phi) \equiv (j_2, m_2) & ; & (g,\eta) \equiv (L_1, N_1) & ; & (j,\mu) \equiv (L_2, N_2) \end{array} \tag{B.5}$$

on obtient que $\mathcal{C}$ s'exprime suivant :

$$\mathcal{C} = \sum_{k\,\kappa} [j'_1 j'_2 j_{12} k]^{\frac{1}{2}} C^{k\,\kappa}_{L_1\,N_1\,L_2\,N_2} C^{j'_{12}\,m'_{12}}_{j_{12}\,m_{12}\,k\,\kappa} \left\{ \begin{array}{ccc} j'_{12} & j'_1 & j'_2 \\ j_{12} & j_1 & j_2 \\ k & L_1 & L_2 \end{array} \right\} \tag{B.6}$$

En considérant les expressions B.3 et B.6, on constate que seuls deux coefficients de Clebsh–Gordan dépendent des variables N_1 et N_2, ce qui permet d'effectuer la sommation sur ces variables en utilisant la relation :

$$\sum_{\alpha\,\beta} C^{c\,\gamma}_{a\,\alpha\,b\,\beta}\, C^{c'\,\gamma'}_{a\,\alpha\,b\,\beta} = \delta_{c\,c'}\, \delta_{\gamma\,\gamma'} \tag{B.7}$$

ce qui, après avoir effectué la sommation sur k et κ, amène a :

$$\mathcal{B} = \sum_{N} [j'_1 j'_2 j_{12} L]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{array}{ccc} j'_{12} & j'_1 & j'_2 \\ j_{12} & j_1 & j_2 \\ L & L_1 & L_2 \end{array} \right\} \underbrace{\sum_{\substack{m_{12} m_l \\ m'_{12} m_{l'}}} C^{J\,M}_{j'_{12}\,m'_{12}\,l'\,m_{l'}} C^{J\,M}_{j_{12}\,m_{12}\,l\,m_l} C^{l\,m_l}_{l'\,m_{l'}\,L\,N} C^{j'_{12}\,m'_{12}}_{j_{12}\,m_{12}\,L\,N}}_{\mathcal{D}} \tag{B.8}$$

Afin de simplifier l'expression de $\mathcal{D}$, on utilise tout d'abord les règles de symétrie des coefficients de Clebsh–Gordan :

$$C^{c\,\gamma}_{a\,\alpha\,b\,\beta} = (-1)^{b+\beta} \sqrt{\frac{[c]}{[a]}} C^{a\,-\alpha}_{c\,-\gamma\,b\,\beta} \tag{B.9}$$

$$C^{c\,\gamma}_{a\,\alpha\,b\,\beta} = (-1)^{a+b-c}\, C^{c\,-\gamma}_{a\,-\alpha\,b\,-\beta} \tag{B.10}$$

que l'on applique successivement au 3eme coefficient de Clebsh–Gordan apparaissant dans l'expression de $\mathcal{D}$:

$$\mathcal{D} = (-1)^{l-l'+N} \sqrt{\frac{[l]}{[l']}} \sum_{\substack{m_{12} m_l \\ m'_{12} m_{l'}}} C^{J\,M}_{j'_{12}\,m'_{12}\,l'\,m_{l'}} C^{J\,M}_{j_{12}\,m_{12}\,l\,m_l} C^{l'\,m_{l'}}_{l\,m_l\,L\,-N} C^{j'_{12}\,m'_{12}}_{j_{12}\,m_{12}\,L\,N} \tag{B.11}$$

En utilisant à nouveau la relation B.4 et en adoptant la correspondance :

$$\begin{array}{ccccccc} (a,\alpha) \equiv (J, M) & ; & (b,\beta) \equiv (j'_{12}, m'_{12}) & ; & (c,\gamma) \equiv (l', m_{l'}) & ; & (d,\delta) \equiv (J, M) \\ (e,\epsilon) \equiv (j_{12}, m_{12}) & ; & (f,\phi) \equiv (l, m_l) & ; & (g,\eta) \equiv (L, N) & ; & (j,\mu) \equiv (L, -N) \end{array} \tag{B.12}$$

on obtient que $\mathcal{B}$ s'exprime suivant :

$$\mathcal{B} = (-1)^{l-l'} [j'_1 j'_2 j_{12} j'_{12} l L J]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{array}{ccc} j'_{12} & j'_1 & j'_2 \\ j_{12} & j_1 & j_2 \\ L & L_1 & L_2 \end{array} \right\} \times \mathcal{E} \tag{B.13}$$

avec :

$$\mathcal{E} = \sum_{N\,k\,\kappa} (-1)^N [k]^{\frac{1}{2}} C^{k\,\kappa}_{L\,N\,L\,-N} C^{J\,M}_{J\,M\,k\,\kappa} \left\{ \begin{array}{ccc} J & j'_{12} & l' \\ J & j_{12} & l \\ k & L & L \end{array} \right\} \tag{B.14}$$

Le second Clebsh–Gordan est non nul uniquement pour $\kappa = 0$, ce qui permet d'effectuer la sommation sur cette variable, et, à partir des relations :

$$C^{c\,\gamma}_{a\,\alpha\,b\,\beta} = (-1)^{a-\alpha}\sqrt{\frac{[c]}{[b]}}C^{b\,-\beta}_{a\,\alpha\,c\,-\gamma} \tag{B.15}$$

$$\sum_{\alpha} C^{a\,\alpha}_{a\,\alpha\,b\,0} = [a]\,\delta_{b\,0} \tag{B.16}$$

d'obtenir :

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= (-1)^L \sum_k [L]^{\frac{1}{2}} C^{J\,M}_{J\,M\,k\,0}\,\delta_{k\,0}\left\{\begin{array}{ccc} J & j'_{12} & l' \\ J & j_{12} & l \\ k & L & L \end{array}\right\} = (-1)^L [L]^{\frac{1}{2}}\left\{\begin{array}{ccc} J & j'_{12} & l' \\ J & j_{12} & l \\ 0 & L & L \end{array}\right\} \\ &= (-1)^{j_{12}+l'+J}[J]^{-\frac{1}{2}}\left\{\begin{array}{ccc} l & j_{12} & J \\ j'_{12} & l' & L \end{array}\right\}\end{aligned} \tag{B.17}$$

où l'on a utilisé, d'une part, le fait que $C^{a\,\alpha}_{a\,\alpha\,0\,0} = 1$ et, d'autre part, la relation :

$$\left\{\begin{array}{ccc} c & e & d \\ c & b & a \\ 0 & g & g \end{array}\right\} = \frac{(-1)^{b+d+c+g}}{[cg]^{\frac{1}{2}}}\left\{\begin{array}{ccc} a & b & c \\ e & d & g \end{array}\right\} \tag{B.18}$$

Ceci permet d'écrire les éléments de couplage du potentiel, donnés par $\mathcal{A}$, sous la forme :

$$\begin{aligned}\mathcal{A} = (4\pi)^{-\frac{3}{2}} \sum_{L_1\,L_2\,L} A_{L_1\,L_2\,L}(r)\,(-1)^{l+j_{12}+J}[j_1 j_2 j_{12} j'_{12} L_1 L_2 l']^{\frac{1}{2}}[L] \\ \times C^{j'_1\,0}_{j_1\,0\,L_1\,0}\,C^{j'_2\,0}_{j_2\,0\,L_2\,0}\,C^{l\,0}_{l'\,0\,L\,0}\left\{\begin{array}{ccc} l & j_{12} & J \\ j'_{12} & l' & L \end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} j'_{12} & j'_1 & j'_2 \\ j_{12} & j_1 & j_2 \\ L & L_1 & L_2 \end{array}\right\}\end{aligned} \tag{B.19}$$

que l'on symétrise en introduisant les coefficients 3-j,

$$C^{j_3\,m_3}_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2} = (-1)^{j_1-j_2+m_3}[j_3]^{\frac{1}{2}}\left(\begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & -m_3 \end{array}\right) \tag{B.20}$$

et en utilisant le fait qu'ils sont invariants lors d'une permutation circulaire des colonnes et qu'une permutation non–circulaire les modifie d'un facteur $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$. De même, les coefficients 9–j sont invariants lors d'une permutation circulaire appliquée aux lignes ou aux colonnes. Une permutation non–circulaire fait apparaître le coefficient $(-1)^R$, ou R est la somme de l'ensemble des coefficients apparaissant dans le 9–j. Les coefficients 6–j sont invariants lors d'une permutation des colonnes ainsi que lorsque l'on intervertit les éléments *haut* et *bas* de deux des colonnes. On met ainsi l'expression sous la forme ou elle apparaît dans l'article de Heil (référence [22] de la section 1) :

$$\begin{aligned}\mathcal{A} = (4\pi)^{-\frac{3}{2}} \sum_{L_1\,L_2\,L} A_{L_1\,L_2\,L}(r)\,(-1)^{j'_1+j'_2+j_{12}+J+l+l'-L}[j_1 j'_1 j_2 j'_2 j_{12} j'_{12} L_1 L_2 l l']^{\frac{1}{2}}[L] \\ \times\left(\begin{array}{ccc} j'_1 & L_1 & j_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{array}\right)\left(\begin{array}{ccc} j'_2 & L_2 & j_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{array}\right)\left(\begin{array}{ccc} l' & L & l \\ 0 & 0 & 0 \end{array}\right)\left\{\begin{array}{ccc} l & l' & L \\ j'_{12} & j_{12} & J \end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} j_{12} & j_2 & j_1 \\ j'_{12} & j'_2 & j'_1 \\ L & L_2 & L_1 \end{array}\right\}\end{aligned} \tag{B.21}$$

Cette expression est identique à celle obtenue par Heil : on notera que l'égalité des deux expressions est obtenue en remarquant que le coefficient de Clebsh–Gordan $C^{c\,0}_{a\,0\,b\,0}$ est non nul uniquement pour $a + b + c$ pair, amenant à $(-1)^{l+l'-L} = 1$.

B.2 Interaction diatome–diatome dans le référentiel BF

Dans un premier temps, on s'intéresse aux fonctions du référentiel BF non–adaptées en parité. Dans ce cas, le potentiel d'interaction dans le référentiel BF est relié au potentiel dans le référentiel SF par la transformation :

$$\mathcal{M}^{J}_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega} = \sum_{ll'} \frac{[ll']^{\frac{1}{2}}}{[J]} C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l\,0}\, C^{J\,\Omega'}_{j'_{12}\,\Omega'\,l'\,0}\, \mathcal{M}^{J}_{\alpha' l';\,\alpha\, l} \tag{B.22}$$

Soit, à partir des éléments de couplage du potentiel dans le référentiel SF, donnés par l'expression B.19 :

$$\begin{aligned}\mathcal{M}^{J}_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega} &= (4\pi)^{-\frac{3}{2}} \sum_{L_1\,L_2\,L} A_{L_1\,L_2\,L}(r)\,(-1)^{j_{12}+J}[j_1 j_2 j_{12} j'_{12} L_1 L_2]^{\frac{1}{2}}[L] C^{j'_1\,0}_{j_1\,0\,L_1\,0}\, C^{j'_2\,0}_{j_2\,0\,L_2\,0} \begin{Bmatrix} j'_{12} & j'_1 & j'_2 \\ j_{12} & j_1 & j_2 \\ L & L_1 & L_2 \end{Bmatrix} \\ &\times \underbrace{\sum_{ll'} \frac{[l'][l]^{\frac{1}{2}}}{[J]} (-1)^{l}\, C^{l\,0}_{l'\,0\,L\,0} C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l\,0}\, C^{J\,\Omega'}_{j'_{12}\,\Omega'\,l'\,0} \begin{Bmatrix} L & j_{12} & j'_{12} \\ J & l' & l \end{Bmatrix}}_{\mathcal{A}}\end{aligned} \tag{B.23}$$

Afin de simplifier cette expression, on utilise, dans un premier temps, la relation :

$$\sum_{\alpha\,\beta\,\delta} C^{c\,\gamma}_{a\,\alpha\,b\,\beta}\, C^{e\,\epsilon}_{d\,\delta\,b\,\beta}\, C^{d\,\delta}_{a\,\alpha\,f\,\phi} = (-1)^{b+c+d+f}\,[cd]^{\frac{1}{2}}\, C^{e\,\epsilon}_{c\,\gamma\,f\,\phi} \begin{Bmatrix} a & b & c \\ e & f & d \end{Bmatrix} \tag{B.24}$$

avec la correspondance :

$$\begin{array}{lll} (a,\alpha) \equiv (L,N) \;\; ; & (b,\beta) \equiv (j_{12}, m_{12}) \;\; ; & (c,\gamma) \equiv (j'_{12}, \Omega') \;\; ; \\ (d,\delta) \equiv (l, m_l) \;\; ; & (e,\epsilon) \equiv (J, \Omega') \;\; ; & (f,\phi) \equiv (l', m_{l'}) \;\; ; \end{array} \tag{B.25}$$

Donc, en réintroduisant une sommation sur $m_{l'}$ (où seul le terme tel que $m_{l'} = 0$ est en fait non nul), on obtient :

$$\begin{aligned}\mathcal{A} &= \sum_{ll'} \frac{[l'][l]^{\frac{1}{2}}}{[J]} (-1)^{l}\, C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l\,0} \sum_{m_{l'}} C^{l\,0}_{l'\,m_{l'}\,L\,0} C^{J\,\Omega'}_{j'_{12}\,\Omega'\,l'\,m_{l'}} \begin{Bmatrix} L & j_{12} & j'_{12} \\ J & l' & l \end{Bmatrix} \\ &= \frac{(-1)^{-j_{12}-j'_{12}}}{[J][j'_{12}]^{\frac{1}{2}}} \sum_{\substack{N\,m_{12} \\ l\,m_l}} C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l\,0}\, C^{j'_{12}\,\Omega'}_{L\,N\,j_{12}\,m_{12}}\, C^{J\,\Omega'}_{l\,m_l\,j_{12}\,m_{12}} \\ &\quad \times \underbrace{\sum_{l' m_{l'}} [l'](-1)^{-l'}\, C^{l\,0}_{l'\,m_{l'}\,L\,0} C^{l\,m_l}_{L\,N\,l'\,m_{l'}}}_{\mathcal{B}}\end{aligned} \tag{B.26}$$

En utilisant les relations :

$$C^{c\,\gamma}_{a\,\alpha\,b\,\beta} = (-1)^{a+b-c}\, C^{c\,\gamma}_{b\,\beta\,a\,\alpha} \tag{B.27}$$

$$\sum_{c\,\gamma} [c] C^{b\,\beta}_{a\,\alpha\,c\,\gamma}\, C^{b\,\beta'}_{a\,\alpha'\,c\,\gamma} = [b]\delta_{\alpha\,\alpha'}\,\delta_{\beta\,\beta'} \tag{B.28}$$

on obtient que $\mathcal{B}$ se simplifie suivant :

$$\mathcal{B} = (-1)^{L-l} \sum_{l' m_{l'}} [l'] C^{l\,0}_{L\,0\,l'\,m_{l'}} C^{l\,m_l}_{L\,N\,l'\,m_{l'}} = (-1)^{L-l}\,[l]\,\delta_{m_l\,0}\,\delta_{N\,0} \tag{B.29}$$

donnant pour $\mathcal{A}$:

$$\begin{aligned}\mathcal{A} &= \frac{(-1)^{-j_{12}-j'_{12}}}{[J][j'_{12}]^{\frac{1}{2}}} \sum_{\substack{N\,m_{12}\\ l\,m_l}} C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l\,0}\, C^{j'_{12}\,\Omega'}_{L\,N\,j_{12}\,m_{12}}\, C^{J\,\Omega'}_{l\,m_l\,j_{12}\,m_{12}} (-1)^{L-l}\,[l]\,\delta_{m_l\,0}\,\delta_{N\,0} \\ &= \frac{(-1)^{L-j_{12}-j'_{12}}}{[J][j'_{12}]^{\frac{1}{2}}} C^{j'_{12}\,\Omega'}_{L\,0\,j_{12}\,\Omega'} \underbrace{\sum_{l\,m_l} (-1)^{-l}\,[l]\, C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l\,m_l}\, C^{J\,\Omega'}_{l\,m_l\,j_{12}\,\Omega'}}_{\mathcal{C}}\end{aligned} \tag{B.30}$$

où l'on remarquera que l'expression de $\mathcal{C}$ a été obtenue en tenant compte que le 1er Clebsh–Gordan est non nul uniquement pour $m_l = 0$. En appliquant à nouveau les relations B.27 et B.28, on obtient :

$$\mathcal{C} = \sum_{l\,m_l} [l]\,(-1)^{j_{12}-J} C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l\,m_l}\, C^{J\,\Omega'}_{j_{12}\,\Omega'\,l\,m_l} = (-1)^{j_{12}-J}\,[J]\,\delta_{\Omega\,\Omega'} \tag{B.31}$$

soit, finalement, à partir des relations B.23, B.30 et B.31 :

$$\begin{aligned}\mathcal{M}^{J}_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega} &= \frac{\delta_{\Omega\,\Omega'}}{(4\pi)^{\frac{3}{2}}} \sum_{L_1\,L_2\,L} A_{L_1\,L_2\,L}\,(r)\,(-1)^{L-j_{12}-j'_{12}}\,[j_1 j_2 j_{12} L_1 L_2]^{\frac{1}{2}}[L] \\ &\times C^{j'_1\,0}_{j_1\,0\,L_1\,0}\, C^{j'_2\,0}_{j_2\,0\,L_2\,0}\, C^{j'_{12}\,\Omega'}_{L\,0\,j_{12}\,\Omega'} \begin{Bmatrix} j'_{12} & j'_1 & j'_2 \\ j_{12} & j_1 & j_2 \\ L & L_1 & L_2 \end{Bmatrix}\end{aligned} \tag{B.32}$$

que l'on symétrise en introduisant les coefficients 3–j définis et en utilisant les propriétés de symétrie des coefficients 3–j, 6–j et 9–j afin que l'expression soit sous une forme équivalente à l'équation (18) de Heil (ref. [22], section 1) :

$$\begin{aligned}\mathcal{M}^{J}_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega} &= \frac{\delta_{\Omega\,\Omega'}}{(4\pi)^{\frac{3}{2}}} \sum_{L_1\,L_2\,L} A_{L_1\,L_2\,L}\,(r)\,(-1)^{j'_1+j'_2-j'_{12}+\Omega'}\,[j_1 j'_1 j_2 j'_2 j_{12} j'_{12} L_1 L_2]^{\frac{1}{2}}[L] \\ &\times \begin{pmatrix} j'_1 & L_1 & j_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j'_2 & L_2 & j_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j'_{12} & L & j_{12} \\ -\Omega' & 0 & \Omega' \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} j_{12} & j_2 & j_1 \\ j'_{12} & j'_2 & j'_1 \\ L & L_2 & L_1 \end{Bmatrix}\end{aligned} \tag{B.33}$$

Ces éléments de matrice sont identiques à ceux donnés par Heil. Un point remarquable est que les éléments de matrice en BF sont diagonaux par rapport à Ω, ce constat étant à la base de l'approximation CS.

Si l'on s'intéresse aux éléments du potentiel dans le cas où l'on considère les fonctions adaptées en parité, la transformation unitaire reliant les éléments d'une matrice en SF aux éléments en BF est cette fois définie, en accord avec la relation A.16 de l'Annexe A, par :

$$\mathcal{M}^{J\,\epsilon}_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega} = \frac{2}{1+\delta_{\bar{\Omega}0}} \sum_{ll'} \frac{[ll']^{\frac{1}{2}}}{[J]} C^{J\,\Omega}_{j_{12}\,\Omega\,l\,0}\, C^{J\,\Omega'}_{j'_{12}\,\Omega'\,l'\,0}\, \mathcal{M}^{J}_{\alpha'l';\,\alpha\,l} \tag{B.34}$$

Dans ce cas, les éléments de couplage du potentiel sont donnés par :

$$\mathcal{M}^{J\,\epsilon}_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega} = \frac{2}{1+\delta_{\bar{\Omega}0}} \mathcal{M}^{J}_{\alpha'\Omega';\,\alpha\,\Omega} \tag{B.35}$$

B.3 Interaction asymétrique–diatome dans le référentiel SF

En SF, le potentiel d'interaction d'une molécule asymétrique et d'une molécule linéaire s'exprime :

$$V_{int}\,(\vec{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2,) = \sum_{p_1\,q_1\,p_2\,p} \frac{1}{1+\delta_{q_1\,0}}\,A_{p_1\,q_1\,p_2\,p}\,(r) \sum_{r_1\,r_2\,r} \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ r_1 & r_2 & r \end{pmatrix}$$
$$\times\, Y_{p_2\,r_2}(\hat{\rho}_2)\,Y_{p\,r}(\hat{r})\,\left[D^{p_1}_{q_1 r_1}(\hat{\rho}_1) + (-1)^{p_1+q_1+p_2+p}\,D^{p_1}_{-q_1 r_1}(\hat{\rho}_1)\right] \tag{B.36}$$

Afin de faire le parallèle avec l'expression du potentiel décrivant l'interaction entre deux molécules linéaires (c.f. eq. B.1), on utilise la relation B.20 liant les coefficients 3–j aux coefficients de Clebsch–Gordan et la propriété des harmoniques sphériques : $Y^*_{l\,m}(\vec{R}) = (-1)^m\,Y_{l\,-m}(\vec{R})$. En effectuant le changement de variable $-r \to r$, on obtient l'expression équivalente pour le potentiel :

$$V_{int}\,(\vec{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2,) = \sum_{p_1\,q_1\,p_2\,p} \frac{1}{1+\delta_{q_1\,0}}\,A_{p_1\,q_1\,p_2\,p}\,(r) \sum_{r_1\,r_2\,r} (-1)^{p1+p_2}[p]^{-\frac{1}{2}}\,C^{p\,r}_{p_1\,r_1\,p_2\,r_2}$$
$$\times\, Y_{p_2\,r_2}(\hat{\rho}_2)\,Y^*_{p\,r}(\hat{r})\,\left[D^{p_1}_{q_1 r_1}(\hat{\rho}_1) + (-1)^{p_1+q_1+p_2+p}\,D^{p_1}_{-q_1 r_1}(\hat{\rho}_1)\right] \tag{B.37}$$

Les fonctions angulaires sont :

$$\mathcal{Y}^{J\,M}_{\alpha\,l}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2) = \sum_{\substack{m_1\,m_2\\ m_{12}\,m_l}} C^{j_{12}\,m_{12}}_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2}\,C^{J\,M}_{j_{12}\,m_{12}\,l\,m_l}\,W_{j1\tau_1\,m_1}(\hat{\rho}_1)\,Y_{j_2\,m_2}(\hat{\rho}_2)\,Y_{l\,m_l}(\hat{r}) \tag{B.38}$$

où la fonction interne de la molécule asymétrique est définie par :

$$W_{j_1\tau_1\,m_1}(\hat{\rho}_1) = \sum_k a^{j_1}_{\tau_1\,k}\sqrt{\frac{[j_1]}{8\pi^2}}\,D^{j_1}_{k m_1}(\hat{\rho}_1) \tag{B.39}$$

A partir des expressions précédentes, on obtient que les termes de couplage par le potentiel sont donnés par :

$$\mathcal{A} = \int \mathcal{Y}^{JM\,*}_{\alpha' l'}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\,\hat{V}_{int}\,\mathcal{Y}^{JM}_{\alpha l}(\hat{r},\hat{\rho}_1,\hat{\rho}_2)\,\mathrm{d}\hat{\rho}_1\,\mathrm{d}\hat{\rho}_2\,\mathrm{d}\hat{r} \tag{B.40}$$
$$= \frac{1}{1+\delta_{q_1\,0}} \sum_{k'k} a^{j'_1}_{\tau'_1\,k'}\,a^{j_1}_{\tau_1\,k}\,\frac{[j'_1 j_1]^{\frac{1}{2}}}{8\pi^2} \sum_{p_1\,q_1\,p_2\,p} \frac{A_{p_1\,q_1\,p_2\,p}\,(r)}{1+\delta_{q_1\,0}}\left[\mathcal{U}(q_1) + (-1)^{p_1+q_1+p_2+p}\,\mathcal{U}(-q_1)\right]$$

où l'on a défini :

$$\mathcal{U}(x) = \sum_{r_1\,r_2\,r} \sum_{\substack{m'_1 m'_2\\ m'_{12} m_{l'}}} \sum_{\substack{m_1 m_2\\ m_{12} m_l}} (-1)^{p1+p_2}[p]^{-\frac{1}{2}}\,C^{j'_{12}\,m'_{12}}_{j'_1\,m'_1\,j'_2\,m'_2}\,C^{J\,M}_{j'_{12}\,m'_{12}\,l'\,m_{l'}}\,C^{p\,r}_{p_1\,r_1\,p_2\,r_2}\,C^{j_{12}\,m_{12}}_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2}\,C^{J\,M}_{j_{12}\,m_{12}\,l\,m_l}$$
$$\times \int Y_{l\,m_l}(\hat{r})\,Y^*_{p\,r}(\hat{r})\,Y^*_{l'\,m'_l}(\hat{r})\,\mathrm{d}\hat{r} \times \int Y_{j_2\,m_2}(\hat{\rho}_2)\,Y_{p_2\,r_2}(\hat{\rho}_2)\,Y^*_{j'_2\,m'_2}(\hat{\rho}_2)\,\mathrm{d}\hat{\rho}_2$$
$$\times \int D^{j'_1\,*}_{k' m'_1}(\hat{\rho}_1)\,D^{p_1}_{x\,r_1}(\hat{\rho}_1)\,D^{j_1}_{k\,m_1}(\hat{\rho}_1)\,\mathrm{d}\hat{\rho}_1 \tag{B.41}$$

A ce stade, on remarquera la similitude entre l'expression de $\mathcal{U}(x)$ et l'expression B.2 du cas diatome–diatome. En considérant la simplification effectuée dans ce dernier cas et en utilisant de plus la relation :

$$\int D^{l_1}_{m_1\,n_1}(\hat{R})\,D^{l_2}_{m_2\,n_2}(\hat{R})\,D^{l_3\,*}_{m_3\,n_3}(\hat{R})\,\mathrm{d}\hat{R} = \frac{8\pi^2}{[l_3]}C^{l_3\,m_3}_{l_1\,m_1\,l_2\,m_2}\,C^{l_3\,n_3}_{l_1\,n_1\,l_2\,n_2} \tag{B.42}$$

on obtient :

$$\mathcal{U}(x) = (4\pi)^{-1}\,\frac{8\pi^2}{[j_1']}(-1)^{p1+p_2}\sqrt{\frac{[j_2 l' p_2]}{[j_2' l]}}\,C^{j_1'\,k'}_{j_1\,k\,p_1\,x}\,C^{j_2'\,0}_{j_2\,0\,p_2\,0}\,C^{l\,0}_{l'\,0\,p\,0}\times\mathcal{B} \tag{B.43}$$

avec :

$$\begin{aligned}\mathcal{B} = &\sum_{r_1\,r_2\,r}\sum_{\substack{m_{12}m_l\\ m_{12}'m_l'}} C^{J\,M}_{j_{12}'\,m_{12}'\,l'\,m_{l'}}\,C^{p\,r}_{p_1\,r_1\,p_2\,r_2}\,C^{J\,M}_{j_{12}\,m_{12}\,l\,m_l}\,C^{l\,m_l}_{l'\,m_l'\,p\,r}\\ &\times\sum_{\substack{m_1m_1'\\ m_2m_2'}} C^{j_{12}'\,m_{12}'}_{j_1'\,m_1'\,j_2'\,m_2'}\,C^{j_{12}\,m_{12}}_{j_1\,m_1\,j_2\,m_2}\,C^{j_1'\,m_1'}_{j_1\,m_1\,p_1\,r_1}\,C^{j_2'\,r_2'}_{j_2\,m_2\,p_2\,r_2}\end{aligned} \tag{B.44}$$

L'expression de $\mathcal{B}$ correspond au terme B.3 qui a été calculé dans le cas des collisions entre deux molécules linéaires et vaut :

$$\mathcal{B} = (-1)^{l+j_{12}+J}[j_1'j_2'j_{12}j_{12}'lp]^{\frac{1}{2}}\left\{\begin{array}{ccc} l & j_{12} & J\\ j_{12}' & l' & p\end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} j_{12}' & j_1' & j_2'\\ j_{12} & j_1 & j_2\\ p & p_1 & p_2\end{array}\right\} \tag{B.45}$$

Finalement, à partir des expressions B.40, B.43 et B.44 on obtient :

$$\begin{aligned}\mathcal{A} = &\frac{1}{1+\delta_{q_1\,0}}\,(4\pi)^{-1}\sum_{\substack{p_1\,q_1\,p_2\\ p\,k\,k'}} a^{j_1'}_{\tau_1'\,k'}a^{j_1}_{\tau_1\,k}\,(-1)^{l+j_{12}+J+p1+p_2}[j_1j_2l'j_{12}j_{12}'pp_2]^{\frac{1}{2}}\,\frac{A_{p_1\,q_1\,p_2\,p}\,(r)}{1+\delta_{q_1\,0}}\\ &\times\left\{\begin{array}{ccc} l & j_{12} & J\\ j_{12}' & l' & p\end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} j_{12}' & j_1' & j_2'\\ j_{12} & j_1 & j_2\\ p & p_1 & p_2\end{array}\right\}C^{j_2'\,0}_{j_2\,0\,p_2\,0}\,C^{l\,0}_{l'\,0\,p\,0}\left[C^{j_1'\,k'}_{j_1\,k\,p_1\,-q_1}+(-1)^{p_1+q_1+p_2+p}\,C^{j_1'\,k'}_{j_1\,k\,p_1\,q_1}\right]\end{aligned} \tag{B.46}$$

Enfin, on transforme cette expression pour retrouver les termes de couplage donnés par Phillips :

$$\begin{aligned}\mathcal{A} = &(4\pi)^{-1}\sum_{\substack{p_1\,q_1\,p_2\\ p\,k\,k'}} a^{j_1'}_{\tau_1'\,k'}a^{j_1}_{\tau_1\,k}\,(-1)^{l+l'+j_2+j_{12}+J-p+k'+p_1+j_1'}\,\frac{A_{p_1\,q_1\,p_2\,p}\,(r)}{1+\delta_{q_1\,0}}\\ &\times[j_1j_1'j_2j_2'll'j_{12}j_{12}'pp_2]^{\frac{1}{2}}\left(\begin{array}{ccc} j_2 & p_2 & j_2'\\ 0 & 0 & 0\end{array}\right)\left(\begin{array}{ccc} l & l' & p\\ 0 & 0 & 0\end{array}\right)\left\{\begin{array}{ccc} l & l' & p\\ j_{12}' & j_{12} & J\end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} j_{12}' & j_1' & j_2'\\ j_{12} & j_1 & j_2\\ p & p_1 & p_2\end{array}\right\}\\ &\times\left[\left(\begin{array}{ccc} j_1 & p_1 & j_1'\\ -k & q_1 & k'\end{array}\right)+(-1)^{p_1+q_1+p_2+p}\left(\begin{array}{ccc} j_1 & p_1 & j_1'\\ -k & -q_1 & k'\end{array}\right)\right]\end{aligned} \tag{B.47}$$

On constatera que cette expression est similaire à celle reportée par Phillips en dehors du facteur de phase. Afin de rendre ces facteurs similaires, on utilise d'une part la règle portant sur les coefficients 3–j : $C^{c\,0}_{a\,0\,b\,0} = 0$ si $a+b+c$ est impair . D'autre part, en raison de la symétrie du potentiel d'interaction par inversion des coordonnées, on doit avoir p_1+p_2+p pair. A partir de ces propriétés, on obtient :

$$(-1)^{l+l'+j_2+j_{12}+J-p+k'+p_1+j_1'} = (-1)^{J+j_1'-j_2'+j_{12}+k'-p} \tag{B.48}$$

Finalement, dans le cas de la molécule H_2O, la symétrie C_{2v} de implique que q_1 soit toujours pair. De plus, l'expression B.47 est non nulle si et seulement si : $k' = k+q_1$ ou $k' = k-q_1$, ce qui permet de retrouver la phase de l'expression de Philips, c.-à-d. :

$$(-1)^{l+l'+j_2+j_{12}+J-p+k'+p_1+j_1'} = (-1)^{J+j_1'-j_2'+j_{12}+k-p} \tag{B.49}$$

B.3.1 Fonctions adaptées en parité

Inclusion des fonctions propres symétrisées de H_2O

Les fonctions d'onde symetrisées par rapport à l'action de l'opérateur parité (et pour la permutation des noyaux d'hydrogène) sont données par l'équation (c.f. eq. 9.3)

$$\mathcal{W}^{\epsilon}_{j_1\tau_1 m_1}(\hat{R}) = \sum_{\bar{K}\geq 0} \frac{1}{1+\delta_{\bar{K}\,0}} \left[c^{j_1\tau_1}_{\bar{K}} \left(\mathcal{W}_{j_1\bar{K}m_1}(\hat{R}) + \epsilon'\,\mathcal{W}_{j_1-\bar{K}m_1}(\hat{R}) \right) \right] \tag{B.50}$$

En rappelant la manière dont est établie cette forme des fonctions adaptées en parité détaillée à la section 8.1.2, on voit qu'il est possible de procéder de la même manière pour les termes de couplage par le potentiel. En effet, en écrivant le potentiel donné par B.46 suivant :

$$\mathcal{A} = \sum_{\substack{p_1\,q_1\,p_2\\ p\,k\,k'}} a^{j'_1}_{\tau'_1\,k'} a^{j_1}_{\tau_1\,k}\, \mathcal{X}^{p_1q_1p_2p}_{\alpha\,\alpha'} \underbrace{\left[C^{j'_1\,k'}_{j_1\,k\,p_1\,-q_1} + (-1)^{p_1+q_1+p_2+p}\, C^{j'_1\,k'}_{j_1\,k\,p_1\,q_1} \right]}_{\mathcal{G}^{q_1}_{k\,k'}} \tag{B.51}$$

où $\mathcal{X}^{p_1q_1p_2p}_{\alpha\alpha'}$ représente l'ensemble des termes de l'expression B.46 où n'apparaissent pas k et k', on voit que l'expression précédente peut être écrite suivant :

$$\mathcal{A} = \sum_{p_1\,q_1\,p_2\,p} \mathcal{X}^{p_1q_1p_2p}_{\alpha\,\alpha'} \underbrace{\sum_{k} a^{j_1}_{\tau_1\,k} \sum_{k'} a^{j'_1}_{\tau'_1\,k'} \mathcal{G}^{q_1}_{k\,k'}}_{\mathcal{E}} \tag{B.52}$$

avec :

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \sum_{k} a^{j_1}_{\tau_1\,k} \left(a^{j'_1}_{\tau'_1\,0}\, \mathcal{G}^{q_1}_{k\,0} + \sum_{\bar{k}'>0} \left\{ a^{j'_1}_{\tau'_1\,-\bar{k}'}\, \mathcal{G}^{q_1}_{k\,-\bar{k}'} + a^{j'_1}_{\tau'_1\,\bar{k}'}\, \mathcal{G}^{q_1}_{k\,\bar{k}'} \right\} \right) \\ &= \sum_{k} a^{j_1}_{\tau_1\,k} \sum_{\bar{k}'\geq 0} \frac{1}{1+\delta_{\bar{k}'\,0}} \left\{ a^{j'_1}_{\tau'_1\,-\bar{k}'}\, \mathcal{G}^{q_1}_{k\,-\bar{k}'} + a^{j'_1}_{\tau'_1\,\bar{k}'}\, \mathcal{G}^{q_1}_{k\,\bar{k}'} \right\} \end{aligned} \tag{B.53}$$

On pose ensuite $a^{j\tau}_{-\bar{k}} = \epsilon'_{j\tau}\, a^{j}_{\tau\bar{k}}$, ce qui donne :

$$\mathcal{E} = \sum_{k} a^{j_1}_{\tau_1\,k} \sum_{\bar{k}'\geq 0} \frac{1}{1+\delta_{\bar{k}'\,0}}\, a^{j'_1}_{\tau'_1\bar{k}'} \left\{ \mathcal{G}^{q_1}_{k\,\bar{k}'} + \epsilon'_{j'_1\tau'_1}\, \mathcal{G}^{q_1}_{k\,-\bar{k}'} \right\} \tag{B.54}$$

En effectuant la même manipulation pour la sommation sur k, on obtient :

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \sum_{\bar{k}\geq 0} \frac{1}{1+\delta_{\bar{k}\,0}} a^{j_1}_{\tau_1\,\bar{k}} \sum_{\bar{k}'\geq 0} \frac{1}{1+\delta_{\bar{k}'\,0}}\, a^{j'_1}_{\tau'_1\bar{k}'} \left(\left\{ \mathcal{G}^{q_1}_{\bar{k}\,\bar{k}'} + \epsilon'_{j'_1\tau'_1}\, \mathcal{G}^{q_1}_{\bar{k}\,-\bar{k}'} \right\} \right. \\ &\quad \left. + \epsilon'_{j_1\tau_1} \left\{ \mathcal{G}^{q_1}_{-\bar{k}\,\bar{k}'} + \epsilon'_{j'_1\tau'_1}\, \mathcal{G}^{q_1}_{-\bar{k}\,-\bar{k}'} \right\} \right) \end{aligned} \tag{B.55}$$

En notant de plus que l'on a :

$$\mathcal{G}^{q_1}_{-\bar{k}\,\bar{k}'} = (-1)^{j_1+p_1-j'_1+p_1+q_1+p_2+p}\, \mathcal{G}^{q_1}_{\bar{k}\,-\bar{k}'} \tag{B.56}$$

$$\mathcal{G}^{q_1}_{-\bar{k}\,-\bar{k}'} = (-1)^{j_1+p_1-j'_1+p_1+q_1+p_2+p}\, \mathcal{G}^{q_1}_{\bar{k}\,\bar{k}'} \tag{B.57}$$

on obtient finalement :

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \sum_{\bar{k}\geq 0} \frac{1}{1+\delta_{\bar{k}\,0}} a^{j_1}_{\tau_1\,\bar{k}} \sum_{\bar{k}'\geq 0} \frac{1}{1+\delta_{\bar{k}'\,0}}\, a^{j'_1}_{\tau'_1\bar{k}'} \left(\left\{ \mathcal{G}^{q_1}_{\bar{k}\,\bar{k}'} \left[1 + (-1)^{j_1+p_1-j'_1+p_1+q_1+p_2+p}\, \epsilon'_{j_1\tau_1}\, \epsilon'_{j'_1\tau'_1} \right] \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \epsilon'_{j'_1\tau'_1} \mathcal{G}^{q_1}_{\bar{k}\,-\bar{k}'} \left[1 + (-1)^{j_1+p_1-j'_1+p_1+q_1+p_2+p}\, \epsilon'_{j_1\tau_1} \right] \right\} \right) \end{aligned} \tag{B.58}$$

Inclusion de la symétrie du potentiel d'interaction

Plusieurs contraintes sont imposées sur la symétrie du potentiel d'interaction. D'une part, celui–ci doit être invariant lors de l'inversion de l'ensemble des coordonnées. Ceci impose que l'on ait $p_1 + p_2 + p$ pair (voir référence [34; 37] du chapitre 9). D'autre part, la symétrie de C_2 de H_2O impose que q_1 soit pair et la symetrie par permutation des noyaux d'hydrogène de H_2 impose que p_2 soit pair (c.f. référence [37]). Enfin, la symétrie par réflection par rapport au plan xz de la configuration II^r impose que les coefficients radiaux vérifient (c.f. référence [37]) : $A_{p_1 q_1 p_2 p} = (-1)^{p_1+q_1+p_2+p} A_{p_1 -q_1 p_2 p}$. En reprenant l'expression B.51, on voit que l'on a :

$$\begin{aligned}
\mathcal{A} &= \sum_{\substack{p_1\, p_2 \\ p\, k\, k'}} a^{j'_1}_{\tau'_1\, k'} a^{j_1}_{\tau_1\, k} \sum_{\bar{q}_1 \geq 0} \frac{1}{1+\delta_{\bar{q}_1\, 0}} \left[\mathcal{X}^{p_1 \bar{q}_1 p_2 p}_{\alpha\, \alpha'} \mathcal{G}^{\bar{q}_1}_{k\, k'} + \mathcal{X}^{p_1 -\bar{q}_1 p_2 p}_{\alpha\, \alpha'} \mathcal{G}^{-\bar{q}_1}_{k\, k'} \right] \\
&= \sum_{\substack{p_1\, p_2 \\ p\, k\, k'}} a^{j'_1}_{\tau'_1\, k'} a^{j_1}_{\tau_1\, k} \sum_{\bar{q}_1 \geq 0} \frac{1}{1+\delta_{\bar{q}_1\, 0}} \mathcal{X}^{p_1 \bar{q}_1 p_2 p}_{\alpha\, \alpha'} \left[\mathcal{G}^{\bar{q}_1}_{k\, k'} + (-1)^{p_1+q_1+p_2+p} \mathcal{G}^{-\bar{q}_1}_{k\, k'} \right]
\end{aligned} \tag{B.59}$$

Si l'on considère de plus l'expression obtenue pour la symétrie d'inversion, on voit que la symétrie par réflection amène à assimiler :

$$\sum_{q_1} \mathcal{G}^{q_1}_{\bar{k}\, \bar{k}'} \quad \rightarrow \quad \sum_{\bar{q}_1 \geq 0} \frac{1}{1+\delta_{\bar{q}_1\, 0}} \left[\mathcal{G}^{\bar{q}_1}_{\bar{k}\, \bar{k}'} + (-1)^{p_1+\bar{q}_1+p_2+p} \mathcal{G}^{-\bar{q}_1}_{\bar{k}\, \bar{k}'} \right] \tag{B.60}$$

En considérant de plus la propriété :

$$\begin{aligned}
\mathcal{G}^{-\bar{q}_1}_{\bar{k}\, \bar{k}'} &= \left[C^{j'_1\, \bar{k}'}_{j_1\, \bar{k}\, p_1\, \bar{q}_1} + (-1)^{p_1-\bar{q}_1+p_2+p} C^{j'_1\, \bar{k}'}_{j_1\, \bar{k}\, p_1\, -\bar{q}_1} \right] \\
&= (-1)^{j_1+p_1-j'_1} \left[C^{j'_1\, -\bar{k}'}_{j_1\, -\bar{k}\, p_1\, -\bar{q}_1} + (-1)^{p_1-\bar{q}_1+p_2+p} C^{j'_1\, -\bar{k}'}_{j_1\, -\bar{k}\, p_1\, \bar{q}_1} \right] \\
&= (-1)^{j_1+p_1-j'_1} \mathcal{G}^{\bar{q}_1}_{-\bar{k}\, -\bar{k}'} = (-1)^{p_1+\bar{q}_1+p_2+p} \mathcal{G}^{\bar{q}_1}_{\bar{k}\, \bar{k}'}
\end{aligned} \tag{B.61}$$

on voit que la transformation B.60 devient simplement :

$$\sum_{q_1 \geq 0} \mathcal{G}^{q_1}_{\bar{k}\, \bar{k}'} \quad \rightarrow \quad \sum_{\bar{q}_1} \frac{2}{1+\delta_{\bar{q}_1\, 0}} \mathcal{G}^{\bar{q}_1}_{\bar{k}\, \bar{k}'} \tag{B.62}$$

Finalement, la considération de l'ensemble des symétries amène à l'expression des éléments de couplage :

$$\begin{aligned}
&\left\langle \alpha'' l''; J\epsilon \left| U \right| \alpha' l'; J\epsilon \right\rangle = \frac{2\mu}{\hbar^2} \sum_{\bar{q}_1 \geq 0} \sum_{p_1\, p_2\, p} (-1)^{J+j'_1-j'_2+j_{12}-p} V_{p_1\, q_1\, p_2\, p}(r) \\
&\times [j_1 j'_1 j_2 j'_2 l l' j_{12} j'_{12} p p_2]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_2 & p_2 & j'_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & p \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l & l' & p \\ j'_{12} & j_{12} & J \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j'_{12} & j'_1 & j'_2 \\ j_{12} & j_1 & j_2 \\ p & p_1 & p_2 \end{Bmatrix} \\
&\times \sum_{\bar{K} \geq 0} (-1)^{\bar{K}} \frac{1}{1+\delta_{\bar{K}\, 0}} a^{j_1}_{\tau_1\, \bar{K}} \sum_{\bar{K}' \geq 0} \frac{1}{1+\delta_{\bar{K}'\, 0}} a^{j'_1}_{\tau'_1 \bar{K}'} \left(\left\{ \mathcal{G}^{\bar{q}_1}_{\bar{K}\, \bar{K}'} \left[1 + (-1)^{j_1+p_1-j'_1} \epsilon'_{j_1 \tau_1} \epsilon'_{j'_1 \tau'_1} \right] \right.\right. \\
&\left.\left. + \epsilon'_{j'_1 \tau'_1} \mathcal{G}^{\bar{q}_1}_{\bar{K}\, -\bar{K}'} \left[1 + (-1)^{j_1+p_1-j'_1} \epsilon'_{j_1 \tau_1} \right] \right\} \right)
\end{aligned} \tag{B.63}$$

avec $V_{p_1\, q_1\, p_2\, p}(r) = \left[2\pi \left(1 + \delta_{q_1\, 0}\right)^2 \right]^{-1} A_{p_1\, q_1\, p_2\, p}(r)$, et :

$$\mathcal{G}^{\bar{q}_1}_{\bar{K}\, \bar{K}'} = \begin{pmatrix} j_1 & p_1 & j'_1 \\ -\bar{K} & \bar{q}_1 & \bar{K}' \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} j_1 & p_1 & j'_1 \\ -\bar{K} & -\bar{q}_1 & \bar{K}' \end{pmatrix} \tag{B.64}$$

Annexe C

Expression du profil spectral en fonction de la matrice de relaxation

Inversion de matrice

Soit une matrice carrée M, inversible et de dimension n. La matrice inverse de M est définie par :

$$\mathrm{M}^{-1} = \frac{1}{\mathrm{detM}}\mathcal{M}^T \tag{C.1}$$

où $\mathcal{M}$ est la matrice des cofacteurs de la matrice M. Les éléments de la matrice $\mathcal{M}$ sont définis par : $\mathcal{M}_{ij} = (-1)^{i+j}c_{ij}$, où c_{ij} est le déterminant de la matrice M dans laquelle on a supprimé la $i^{\text{ème}}$ ligne et la $j^{\text{ème}}$ colonne.

La formule de Leibniz permet de calculer le déterminant d'une matrice carrée de dimension n :

$$\mathrm{detM} = \sum_{\sigma\in \mathrm{S}_n} \epsilon(\sigma) \prod_{k=1}^{n} \mathrm{M}_{k,\sigma(k)} \tag{C.2}$$

où σ est l'ensemble des permutations de l'ensemble $\mathrm{S}_n = \{1,\ldots,n\}$, et où $\epsilon(\sigma)$ vaut 1 si la permutation est circulaire, et -1 dans le cas contraire. La sommation comporte donc $\mathrm{A}_n^n = n!$ termes.

En utilisant cette relation, les éléments de la matrice des cofacteurs s'expriment suivant[1] :

$$\mathcal{M}_{ij} = (-1)^{i+j} \sum_{\sigma\in \mathrm{S}_n\setminus\{j\}} \epsilon(\sigma) \prod_{\substack{k=1\\k\neq i}}^{n} \mathrm{M}_{k,\sigma(k)} \tag{C.4}$$

Application à la matrice de relaxation : expression du profil spectral

On définit une matrice $\overline{\mathrm{M}}$ à partir des éléments de M suivant :

$$\forall (i,j)\in \mathrm{S}_n^2 \quad \text{on a : } \overline{\mathrm{M}}_{ij} = \frac{f(i)}{f(j)}\mathrm{M}_{ij} \tag{C.5}$$

où f est une fonction polynomiale. Le déterminant de $\overline{\mathrm{M}}$ vaut :

$$\begin{aligned}\mathrm{det}\overline{\mathrm{M}} &= \sum_{\sigma\in \mathrm{S}_n} \epsilon(\sigma) \prod_{k=1}^{n} \frac{f(k)}{f(\sigma(k))}\mathrm{M}_{k,\sigma(k)} \\ &= \sum_{\sigma\in \mathrm{S}_n} \epsilon(\sigma) \underbrace{\left[\prod_{k=1}^{n} \frac{f(k)}{f(\sigma(k))}\right]}_{=1} \left[\prod_{k=1}^{n} \mathrm{M}_{k,\sigma(k)}\right] = \mathrm{detM}\end{aligned} \tag{C.6}$$

[1] Dans le cas d'une matrice carrée de dimension $n = 3$, d'éléments a_{ij} on a :

$$\mathrm{S}_n \equiv \left\{ \begin{array}{ll} \sigma_1 = \{1,2,3\} & \sigma_4 = \{2,1,3\} \\ \sigma_2 = \{2,3,1\} & \sigma_5 = \{3,2,1\} \\ \sigma_3 = \{3,1,2\} & \sigma_6 = \{1,3,2\} \end{array} \right\} \Rightarrow \left| \begin{array}{ll} \mathrm{detM} = & \mathrm{a}_{11}\mathrm{a}_{22}\mathrm{a}_{33} + \mathrm{a}_{12}\mathrm{a}_{23}\mathrm{a}_{31} + \mathrm{a}_{13}\mathrm{a}_{21}\mathrm{a}_{32} \\ & -\mathrm{a}_{12}\mathrm{a}_{21}\mathrm{a}_{33} - \mathrm{a}_{13}\mathrm{a}_{22}\mathrm{a}_{31} - \mathrm{a}_{11}\mathrm{a}_{23}\mathrm{a}_{32} \\ \mathcal{A}_{13} = & \mathrm{a}_{21}\mathrm{a}_{32} - \mathrm{a}_{22}\mathrm{a}_{31} \\ \mathcal{A}_{21} = & -\left[\mathrm{a}_{11}\mathrm{a}_{33} - \mathrm{a}_{13}\mathrm{a}_{31}\right] \\ & \ldots \end{array} \right. \tag{C.3}$$

Les éléments de la matrice des cofacteurs de $\mathcal{M}$ s'expriment suivant :

$$\overline{\mathcal{M}}_{ij} = \frac{(-1)^{i+j}}{\det \mathrm{M}} \sum_{\sigma \in \mathrm{S}_n \setminus \{j\}} \epsilon(\sigma) \underbrace{\left[\prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{n} \frac{f(k)}{f(\sigma(k))} \right]}_{= \frac{f(j)}{f(i)}} \left[\prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{n} \mathrm{M}_{k,\sigma(k)} \right] = \frac{f(j)}{f(i)} \mathcal{M}_{ij} \tag{C.7}$$

Finalement, on obtient :

$$\overline{\mathcal{M}}_{ij}^T = \frac{f(i)}{f(j)} \mathcal{M}_{ij}^T \quad \Rightarrow \quad \overline{\mathrm{M}}_{ij}^{-1} = \frac{f(i)}{f(j)} \mathrm{M}_{ij}^{-1} \tag{C.8}$$

Donc, on voit que si l'on définit une matrice $\overline{\mathrm{M}}$ dont les éléments vérifient la relation C.5, alors d'après C.8, les éléments de la matrice inverse $\overline{\mathrm{M}}^{-1}$ sont multipliés par le même facteur que ceux de la matrice $\overline{\mathrm{M}}$.

En considérant l'expression 2.31 obtenue pour le profil spectral, on voit donc que les éléments de matrice :

$$\overline{\mathrm{M}}_{ij}^{-1} \equiv \left(\frac{[j_i']}{[j_i]} \right)^{\frac{1}{2}} \langle\langle j_i' j_f'^{+}; KQ | \left[\frac{1}{\omega - \mathbf{L_0}^{(s)} - \{\mathbf{M_c}(\omega)\}} \right] | j_i j_f^{+}; KQ \rangle\rangle \tag{C.9}$$

peuvent être déterminés à partir des éléments :

$$\overline{\mathrm{M}}_{ij} \equiv \left(\frac{[j_i']}{[j_i]} \right)^{\frac{1}{2}} \langle\langle j_i' j_f'^{+}; KQ | \left[\omega - \mathbf{L_0}^{(s)} - \{\mathbf{M_c}(\omega)\} \right] | j_i j_f^{+}; KQ \rangle\rangle \tag{C.10}$$

Or, en remarquant que la moyenne dans l'espace de Liouville de $(\omega - \mathbf{L_0^{(s)}})$ est :

$$\begin{aligned} \left(\omega - \mathbf{L_0^{(s)}} \right) | j_i j_f^{+} \rangle\rangle &= (\omega - \omega_{if}) \, | j_i j_f^{+} \rangle\rangle \\ \Rightarrow \langle\langle j_i' j_f'^{+} | \left(\omega - \mathbf{L_0^{(s)}} \right) | j_i j_f^{+} \rangle\rangle &= (\omega - \omega_{if}) \delta(j_i, j_i') \delta(j_f, j_f') \end{aligned} \tag{C.11}$$

on obtient :

$$\overline{\mathrm{M}}_{ij} \equiv \langle\langle j_i' j_f'^{+}; KQ | \left[\omega - \mathbf{L_0}^{(s)} - \left\{ \overline{\mathbf{M}}_{\mathbf{c}}(\omega) \right\} \right] | j_i j_f^{+}; KQ \rangle\rangle \tag{C.12}$$

$$\text{avec} \qquad \left\{ \overline{\mathbf{M}}_{\mathbf{c}}(\omega) \right\} = \left(\frac{[j_i']}{[j_i]} \right)^{\frac{1}{2}} \{\mathbf{M_c}(\omega)\} \tag{C.13}$$

Finalement, ceci amène à :

$$\begin{aligned} &\left(\frac{[j_i']}{[j_i]} \right)^{\frac{1}{2}} \langle\langle j_i' j_f'^{+}; KQ | \left[\frac{1}{\omega - \mathbf{L_0}^{(s)} - \{\mathbf{M_c}(\omega)\}} \right] | j_i j_f^{+}; KQ \rangle\rangle \\ &= \langle\langle j_i' j_f'^{+}; KQ | \left[\frac{1}{\omega - \mathbf{L_0}^{(s)} - \left\{ \overline{\mathbf{M}}_{\mathbf{c}}(\omega) \right\}} \right] | j_i j_f^{+}; KQ \rangle\rangle \end{aligned} \tag{C.14}$$

Annexe D

Probabilité d'échappement couplée

A partir des équations 4.26 et 4.27 de la section 4.3, on obtient que le terme radiatif global pour la couche k s'exprime, en supposant la fonction source constante sur chacune des couches (et en omettant, par commodité, les indices référant à la transition) :

$$p^k = 1 - \frac{1}{2\tau^{k,k-1}} \sum_{l=1}^{N} \frac{S^l}{S^k} \underbrace{\int_{\tau^{k-1}}^{\tau^k} \int_{\tau^{l-1}}^{\tau^l} \int_{-\infty}^{\infty} \phi^2(x) \int_0^1 \exp\left[-\frac{\phi(x)}{\mu}\,|t-\tau|\right] \frac{\mathrm{d}\mu}{\mu}\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}t\,\mathrm{d}\tau}_{=\gamma^{k,l}} \tag{D.1}$$

où $\tau^0 = 0$ et $\tau^N = \tau_t$. Considérons tout d'abord le terme tel que $k = l$ caractérisant l'influence locale du champ de rayonnement. En scindant l'intégration sur les domaines tels que $t - \tau < 0$ et $t - \tau > 0$, on a :

$$\begin{aligned}
\gamma^{k,k} &= \int_{\tau^{k-1}}^{\tau^k} \int_{\tau^{k-1}}^{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \phi^2(x) \int_0^1 \exp\left[-\frac{\phi(x)}{\mu}\,(\tau - t)\right] \frac{\mathrm{d}\mu}{\mu}\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}t\,\mathrm{d}\tau \\
&+ \int_{\tau^{k-1}}^{\tau^k} \int_{\tau}^{\tau^k} \int_{-\infty}^{\infty} \phi^2(x) \int_0^1 \exp\left[-\frac{\phi(x)}{\mu}\,(t - \tau)\right] \frac{\mathrm{d}\mu}{\mu}\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}t\,\mathrm{d}\tau
\end{aligned} \tag{D.2}$$

En intégrant sur t, et en utilisant le fait que le profil spectral est normalisé, on obtient :

$$\begin{aligned}
\gamma^{k,k} &= 2\tau^{k,k-1} - \int_{\tau^{k-1}}^{\tau^k} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(x) \int_0^1 \exp\left[-\frac{\phi(x)}{\mu}\left(\tau - \tau^{k-1}\right)\right] \mathrm{d}\mu\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}\tau \\
&- \int_{\tau^{k-1}}^{\tau^k} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(x) \int_0^1 \exp\left[\frac{\phi(x)}{\mu}\left(\tau - \tau^{k}\right)\right] \mathrm{d}\mu\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}\tau
\end{aligned} \tag{D.3}$$

En effectuant respectivement, dans les 2ème et 3ème termes, les changements de variable : $\tau' = \tau - \tau^k$ et $\tau' = \tau - \tau^{k-1}$, et en définissant la *distance* $\tau^{k,k-1} = \left|\tau^k - \tau^{k-1}\right|$, on obtient :

$$\begin{aligned}
\gamma^{k,k} &= 2\tau^{k,k-1} + \int_0^{-\tau^{k,k-1}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(x) \int_0^1 \exp\left[-\frac{\phi(x)}{\mu}\left(\tau' + \tau^{k,k-1}\right)\right] \mathrm{d}\mu\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}\tau \\
&- \int_0^{\tau^{k,k-1}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(x) \int_0^1 \exp\left[\frac{\phi(x)}{\mu}\left(\tau - \tau^{k,k-1}\right)\right] \mathrm{d}\mu\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}\tau \\
&= 2\tau^{k,k-1} - 2\int_0^{\tau^{k,k-1}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(x) \int_0^1 \exp\left[\frac{\phi(x)}{\mu}\left(\tau - \tau^{k,k-1}\right)\right] \mathrm{d}\mu\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}\tau
\end{aligned} \tag{D.4}$$

Finalement, en définissant :

$$\alpha(\tau) = \tau\beta(\tau) = \int_0^{\tau}\int_{-\infty}^{\infty} \phi(x) \int_0^1 \exp\left[-(\tau - t)\frac{\phi(x)}{\mu}\right] \mathrm{d}\mu\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}t \tag{D.5}$$

on obtient :

$$\gamma^{k,k} = 2\tau^{k,k-1}\left(1 - \beta(\tau^{k,k-1})\right) \tag{D.6}$$

On considère ensuite les termes tels que $k \neq l$. Pour le terme $\gamma^{k,l}$ avec $\tau^k < \tau^{l-1}$, on obtient, à partir de D.1 :

$$\begin{aligned}
\gamma^{k,l} &= \int_{\tau^{k-1}}^{\tau^k}\int_{\tau^{l-1}}^{\tau^l}\int_{-\infty}^{\infty} \phi^2(x) \int_0^1 \exp\left[-\frac{\phi(x)}{\mu}(t-\tau)\right]\frac{\mathrm{d}\mu}{\mu}\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}t\,\mathrm{d}\tau \\
&= \int_{\tau^k}^{\tau^{k-1}}\int_{-\infty}^{\infty} \phi(x) \int_0^1 \exp\left[\frac{\phi(x)}{\mu}\left(\tau - \tau^l\right)\right] - \exp\left[\frac{\phi(x)}{\mu}\left(\tau - \tau^{l-1}\right)\right]\mathrm{d}\mu\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}\tau
\end{aligned} \tag{D.7}$$

On réexprime séparément les deux intégrales, en scindant le domaine d'intégration sur τ au niveau duquel on fait apparaître les bornes τ^l et τ^{l-1}. Puis, en effectuant les changements de variables $\tau' = \tau - \tau^k$ et $\tau' = \tau - \tau^{k-1}$, on obtient finalement :

$$\begin{aligned}
\gamma^{k,l} &= \int_0^{\tau^{l,k}}\int_{-\infty}^{\infty} \phi(x) \int_0^1 \exp\left[\frac{\phi(x)}{\mu}\left(\tau - \tau^{l,k}\right)\right]\mathrm{d}\mu\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}\tau \\
&- \int_0^{\tau^{l,k-1}}\int_{-\infty}^{\infty} \phi(x) \int_0^1 \exp\left[\frac{\phi(x)}{\mu}\left(\tau - \tau^{l,k-1}\right)\right]\mathrm{d}\mu\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}\tau \\
&+ \int_0^{\tau^{l-1,k-1}}\int_{-\infty}^{\infty} \phi(x) \int_0^1 \exp\left[\frac{\phi(x)}{\mu}\left(\tau - \tau^{l-1,k-1}\right)\right]\mathrm{d}\mu\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}\tau \\
&- \int_0^{\tau^{l-1,k}}\int_{-\infty}^{\infty} \phi(x) \int_0^1 \exp\left[\frac{\phi(x)}{\mu}\left(\tau - \tau^{l-1,k}\right)\right]\mathrm{d}\mu\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}\tau \\
&= \alpha(\tau^{l,k}) - \alpha(\tau^{l,k-1}) + \alpha(\tau^{l-1,k-1}) - \alpha(\tau^{l-1,k})
\end{aligned} \tag{D.8}$$

Le résultat reste inchangé dans le cas où $\tau^l < \tau^{k-1}$ du fait des valeurs absolues présentes dans la définition de $\tau^{k,l}$ et dans l'équation D.1 . De plus, en remarquant que l'on a $\gamma^{k,l} = \gamma^{l,k}$ et $\gamma^{k,k} = 0$, on obtient finalement que D.1 s'exprime sous la forme (c.f. eq. (17) et (18) de la référence [4] donnée à la section 4.3) :

$$\begin{aligned}
&p^k(\tau) = \frac{1}{\tau^{k,k-1}}\sum_{l=1}^{N}\frac{S^l}{S^k}M_{ij}^{kl} \\
&\text{avec} \quad M_{ij}^{kl} = -\frac{1}{2}\left[\alpha(\tau^{l,k}) - \alpha(\tau^{l,k-1}) + \alpha(\tau^{l-1,k-1}) - \alpha(\tau^{l-1,k})\right]
\end{aligned} \tag{D.9}$$

Annexe E

Dynamique collisionnelle : traitement de la structure hyperfine

E.1 Changement de Base

A la section 6.1, il a été vu que les fonctions angulaires peuvent être développées suivant deux schémas de couplage. Dans le schéma de couplage *i)* et avec $\beta \equiv j$, I_1, F_1, I_2 et F, les fonctions angulaires sont données par (cf. éq. 6.2 de la section 6.1) :

$$\mathcal{Y}_{\beta\, l}^{J\, M}(\hat{r},\hat{\rho},\hat{\chi}_1,\hat{\chi}_2) = \sum_{\substack{m\, M_1\\ m_1 M_2\\ m_F m_l}} C_{j\, m\, I_1\, M_1}^{F_1\, m_1}\, C_{F_1\, m_1\, I_2\, M_2}^{F\, m_F}\, C_{F\, m_F\, l\, m_l}^{J\, M}\, \mathcal{X}_{I_1\, M_1}(\hat{\chi}_1)\, \mathcal{X}_{I_2\, M_2}(\hat{\chi}_2)\, Y_{j\, m}(\hat{\rho})\, Y_{l\, m_l}(\hat{r}) \tag{E.1}$$

et dans le schéma de *ii)*, avec $\gamma \equiv j$, L_1, I_1, L_2 et I_2, on a (cf. éq. 6.11) :

$$\begin{aligned}\mathcal{J}_{\gamma\, l}^{J\, M}(\hat{r},\hat{\rho},\hat{\chi}_1,\hat{\chi}_2) &= \sum_{\substack{N_1 M_1\\ N_2 M_2}} C_{L_1\, N_1\, I_1\, M_1}^{L_2\, N_2}\, C_{L_2\, N_2\, I_2\, M_2}^{J\, M}\, \mathcal{X}_{I_1\, M_1}(\hat{\chi}_1)\, \mathcal{X}_{I_2\, M_2}(\hat{\chi}_2)\\ &\quad \times \underbrace{\sum_{m\, m_l} C_{j\, m\, l\, m_l}^{L_1\, N_1}\, Y_{j\, m}(\hat{\rho})\, Y_{l\, m_l}(\hat{r})}_{\mathcal{F}_{j\, l}^{L_1\, N_1}(\hat{r},\hat{\rho})}\end{aligned} \tag{E.2}$$

Les deux bases étant complètes, il est possible de les relier par les relations de fermeture (les sommations portent alors sur l'ensemble des moments intermédiaires non communs aux deux bases) :

$$\mathcal{Y}_{\beta\, l}^{J\, M}(\hat{r},\hat{\rho},\hat{\chi}_1,\hat{\chi}_2) = \sum_{L_1\, L_2} \mathcal{A}\; \mathcal{J}_{\gamma\, l}^{J\, M}(\hat{r},\hat{\rho},\hat{\chi}_1,\hat{\chi}_2) \tag{E.3}$$

$$\mathcal{J}_{\gamma\, l}^{J\, M}(\hat{r},\hat{\rho},\hat{\chi}_1,\hat{\chi}_2) = \sum_{F_1\, F} \mathcal{A}\; \mathcal{Y}_{\beta\, l}^{J\, M}(\hat{r},\hat{\rho},\hat{\chi}_1,\hat{\chi}_2) \tag{E.4}$$

où les coefficients reliant ces bases sont donnés par :

$$\begin{aligned}\mathcal{A} &= \int \mathcal{Y}_{\beta\, l}^{J\, M\, *}\, \mathcal{J}_{\gamma\, l}^{J\, M}\, \mathrm{d}\hat{r}\, \mathrm{d}\hat{\rho}\, \mathrm{d}\hat{\chi}_1\, \mathrm{d}\hat{\chi}_2 \\ &= \sum_{\substack{m'\, M_1'\\ m_1 M_2'\\ m_F m_l'}} \sum_{\substack{N_1 M_1\\ N_2 M_2}} C_{j\, m'\, I_1\, M_1'}^{F_1\, m_1}\, C_{F_1\, m_1\, I_2\, M_2'}^{F\, m_F}\, C_{F\, m_F\, l\, m_l'}^{J\, M}\, C_{L_1\, N_1\, I_1\, M_1}^{L_2\, N_2}\, C_{L_2\, N_2\, I_2\, M_2}^{J\, M} \\ &\quad \times \underbrace{\int Y_{j\, m'}^{*}(\hat{\rho})\, Y_{l\, m_l'}^{*}(\hat{r})\, \mathcal{F}_{j\, l}^{L_1\, N_1}(\hat{r},\hat{\rho})\, \mathrm{d}\hat{r}\, \mathrm{d}\hat{\rho}}_{\mathcal{B}}\; \delta_{M_1\, M_1'}\, \delta_{M_2\, M_2'}\end{aligned} \tag{E.5}$$

où, en rappelant l'expression de $\mathcal{F}_{j\,l}^{L_1\,N_1}(\hat{r},\hat{\rho})$ donnée par E.2, on obtient pour $\mathcal{B}$:

$$\mathcal{B} \;=\; \sum_{m\,m_l} C_{j\,m\,l\,m_l}^{L_1\,N_1} \int Y_{j\,m'}^{*}(\hat{\rho})\, Y_{l\,m_l'}^{*}(\hat{r})\, Y_{j\,m}(\hat{\rho})\, Y_{l\,m_l}(\hat{r})\, \mathrm{d}\hat{r}\, \mathrm{d}\hat{\rho} = C_{j\,m'\,l\,m_l'}^{L_1\,N_1} \tag{E.6}$$

ce qui permet d'obtenir :

$$\mathcal{A} = \sum_{\substack{m_1 m_F \\ m_l'}} \sum_{N_2 M_2} \underbrace{\sum_{\substack{M_1\,N_1 \\ m'}} C_{j\,m'\,I_1\,M_1}^{F_1\,m_1}\, C_{L_1\,N_1\,I_1\,M_1}^{L_2\,N_2}\, C_{j\,m'\,l\,m_l'}^{L_1\,N_1}}_{\mathcal{C}} \; C_{F_1\,m_1\,I_2\,M_2}^{F\,m_F}\, C_{F\,m_F\,l\,m_l'}^{J\,M}\, C_{L_2\,N_2\,I_2\,M_2}^{J\,M}$$

Afin de simplifier cette expression, on utilise, dans un premier temps, la relation :

$$\sum_{\alpha\,\beta\,\delta} C_{a\,\alpha\,b\,\beta}^{c\,\gamma}\, C_{d\,\delta\,b\,\beta}^{e\,\epsilon}\, C_{a\,\alpha\,f\,\phi}^{d\,\delta} = (-1)^{b+c+d+f}\, [cd]^{\frac{1}{2}}\, C_{c\,\gamma\,f\,\phi}^{e\,\epsilon} \left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ e & f & d \end{array} \right\} \tag{E.7}$$

avec la correspondance :

$$\begin{array}{ccccccc} (a,\alpha) \equiv (j,m') & ; & (b,\beta) \equiv (I_1,M_1) & ; & (c,\gamma) \equiv (F_1,m_1) & ; \\ (d,\delta) \equiv (L_1,N_1) & ; & (e,\epsilon) \equiv (L_2,N_2) & ; & (f,\phi) \equiv (l,m_{l'}) & ; \end{array} \tag{E.8}$$

ce qui donne pour $\mathcal{C}$:

$$\mathcal{C} = (-1)^{I_1+F_1+L_1+l}\, [F_1 L_1]^{\frac{1}{2}}\, C_{F_1\,m_1\,l\,m_{l'}}^{L_2\,N_2} \left\{ \begin{array}{ccc} j & I_1 & F_1 \\ L_2 & l & L_1 \end{array} \right\} \tag{E.9}$$

et donc pour $\mathcal{A}$:

$$\begin{aligned} \mathcal{A} = {} & (-1)^{I_1+F_1+L_1+l}\, [F_1 L_1]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{array}{ccc} j & I_1 & F_1 \\ L_2 & l & L_1 \end{array} \right\} \\ & \times \sum_{N_2\,M_2} \underbrace{\sum_{\substack{m_1 m_F \\ m_l'}} C_{F_1\,m_1\,I_2\,M_2}^{F\,m_F}\, C_{F\,m_F\,l\,m_l'}^{J\,M}\, C_{F_1\,m_1\,l\,m_{l'}}^{L_2\,N_2}}_{\mathcal{D}} \; C_{L_2\,N_2\,I_2\,M_2}^{J\,M} \end{aligned} \tag{E.10}$$

En utilisant à nouveau la relation E.7 et avec la correspondance :

$$\begin{array}{ccccccc} (a,\alpha) \equiv (F_1,m_1) & ; & (b,\beta) \equiv (l,m_{l'}) & ; & (c,\gamma) \equiv (L_2,N_2) & ; \\ (d,\delta) \equiv (F,m_F) & ; & (e,\epsilon) \equiv (J,M) & ; & (f,\phi) \equiv (I_2,M_2) & ; \end{array} \tag{E.11}$$

on obtient :

$$\mathcal{D} = (-1)^{l+L_2+F+I_2}\, [L_2 F]^{\frac{1}{2}}\, C_{L_2\,N_2\,I_2\,M_2}^{J\,M} \left\{ \begin{array}{ccc} F_1 & l & L_2 \\ J & I_2 & F \end{array} \right\} \tag{E.12}$$

soit finalement :

$$\mathcal{A} = (-1)^{I_1+F_1+L_1+L_2+F+I_2}\, [F_1 F L_1 L_2]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{array}{ccc} j & I_1 & F_1 \\ L_2 & l & L_1 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} F_1 & l & L_2 \\ J & I_2 & F \end{array} \right\} \tag{E.13}$$

Donc, à partir de cette expression, on obtient que la relation de fermeture E.3 est :

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_{\beta\,l}^{J\,M}(\hat{r},\hat{\rho},\hat{\chi}_1,\hat{\chi}_2) \;=\; & \sum_{L_1 L_2} (-1)^{I_1+F_1+L_1+L_2+F+I_2}\, [F_1 F L_1 L_2]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{array}{ccc} j & I_1 & F_1 \\ L_2 & l & L_1 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} F_1 & l & L_2 \\ J & I_2 & F \end{array} \right\} \\ & \times \;\; \mathcal{J}_{\gamma\,l}^{J\,M}(\hat{r},\hat{\rho},\hat{\chi}_1,\hat{\chi}_2) \end{aligned} \tag{E.14}$$

E.2 Eléments de matrice du potentiel

Les éléments de matrice du potentiel sont donnés par la relation 6.8 de la section 6.1. En utilisant les expressions E.14 et E.2 pour exprimer les fonctions angulaires, on a :

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}\left\langle \beta' l'; J\,|U|\,\beta l; J\right\rangle = \sum_{\substack{M_1' M_2' \\ M_1 M_2}} \sum_{\substack{L_1' N_1' \\ L_2' N_2'}} \sum_{\substack{L_1 N_1 \\ L_2 N_2}} (-1)^{I_1'+I_2'+L_1'+L_2'+F_1'+F'+I_1+I_2+L_1+L_2+F_1+F}$$
$$\times [L_1' L_2' F_1' F' L_1 L_2 F_1 F]^{\frac{1}{2}}\, C^{J\,M}_{L_2' N_2' I_2' M_2'}\, C^{L_2' N_2'}_{I_1' M_1' L_1' N_1'}\, C^{J\,M}_{L_2 N_2 I_2 M_2}\, C^{L_2 N_2}_{I_1 M_1 L_1 N_1} \left\{ \begin{array}{ccc} l' & F_1' & L_2' \\ I_2' & J' & F' \end{array} \right\}$$
$$\times \left\{ \begin{array}{ccc} l' & j' & L_1' \\ I_1' & L_2' & F_1' \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} l & F_1 & L_2 \\ I_2 & J & F \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} l & j & L_1 \\ I_1 & L_2 & F_1 \end{array} \right\} \times \iint \mathcal{F}^{L_1' N_1' *}_{j' l'}\, \hat{V}_{int}\, \mathcal{F}^{L_1 N_1}_{j l}\, \mathrm{d}\hat{\rho}\, \mathrm{d}\hat{r}$$
$$\times \iint \mathcal{X}^*_{I_1' M_1'}(\hat{\chi}_1)\, \mathcal{X}^*_{I_2' M_2'}(\hat{\chi}_2)\, \mathcal{X}_{I_1 M_1}(\hat{\chi}_1)\, \mathcal{X}_{I_2 M_2}(\hat{\chi}_2)\, \mathrm{d}\hat{\chi}_1\, \mathrm{d}\hat{\chi}_2 \tag{E.15}$$

Dans l'expression 6.6, les nombres quantiques I_1 et I_2 apparaissent dans la sommation. Or, du fait de l'indépendance de $\hat{V}_{int}$ par rapport aux spins nucléaires, la sommation sur ces variables peut être faite explicitement. On écrit donc :

$$\sum_{I_1 I_2} \left\langle \beta' l'; J\,|U|\,\beta l; J\right\rangle = \sum_{I_1 I_2} \sum_{\substack{M_1' M_2' \\ M_1 M_2}} \sum_{\substack{L_1' N_1' \\ L_2' N_2'}} \sum_{\substack{L_1 N_1 \\ L_2 N_2}} (-1)^{I_1'+I_2'+L_1'+L_2'+F_1'+F'+I_1+I_2+L_1+L_2+F_1+F}$$
$$\times [L_1' L_2' F_1' F' L_1 L_2 F_1 F]^{\frac{1}{2}}\, C^{J\,M}_{L_2' N_2' I_2' M_2'}\, C^{L_2' N_2'}_{I_1' M_1' L_1' N_1'}\, C^{J\,M}_{L_2 N_2 I_2 M_2}\, C^{L_2 N_2}_{I_1 M_1 L_1 N_1} \left\{ \begin{array}{ccc} l' & F_1' & L_2' \\ I_2' & J' & F' \end{array} \right\}$$
$$\times \left\{ \begin{array}{ccc} l' & j' & L_1' \\ I_1' & L_2' & F_1' \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} l & F_1 & L_2 \\ I_2 & J & F \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} l & j & L_1 \\ I_1 & L_2 & F_1 \end{array} \right\}$$
$$\times \frac{2\mu}{\hbar^2} \iint \mathcal{F}^{L_1' N_1' *}_{j' l'}\, \hat{V}_{int}\, \mathcal{F}^{L_1 N_1}_{j l}\, \mathrm{d}\hat{\rho}\, \mathrm{d}\hat{r} \times \delta_{I_1 I_1'}\, \delta_{M_1 M_1'}\, \delta_{I_2 I_2'}\, \delta_{M_2 M_2'} \tag{E.16}$$

avec :

$$\frac{2\mu}{\hbar^2} \iint \mathcal{F}^{L_1' N_1' *}_{j' l'}\, \hat{V}_{int}\, \mathcal{F}^{L_1 N_1}_{j l}\, \mathrm{d}\hat{\rho}\, \mathrm{d}\hat{r} = \delta_{L_1 L_1'}\, \delta_{N_1 N_1'}\, \left\langle j' l'; L_1\,|U|\,j l; L_1\right\rangle \tag{E.17}$$

ce qui donne :

$$\sum_{I_1 I_2} \left\langle \beta' l'; J\,|U|\,\beta l; J\right\rangle = \sum_{M_1' M_2'} \sum_{\substack{L_1' N_1' \\ L_2' N_2'}} \sum_{L_2 N_2} (-1)^{L_2'+F_1'+F'+L_2+F_1+F}$$
$$\times [L_1'][L_2' F_1' F' L_2 F_1 F]^{\frac{1}{2}}\, C^{J\,M}_{L_2' N_2' I_2' M_2'}\, C^{L_2' N_2'}_{I_1' M_1' L_1' N_1'}\, C^{J\,M}_{L_2 N_2 I_2' M_2'}\, C^{L_2 N_2}_{I_1' M_1' L_1' N_1'} \left\{ \begin{array}{ccc} l' & F_1' & L_2' \\ I_2' & J & F' \end{array} \right\}$$
$$\times \left\{ \begin{array}{ccc} l' & j' & L_1' \\ I_1' & L_2' & F_1' \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} l & F_1 & L_2 \\ I_2' & J & F \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} l & j & L_1' \\ I_1' & L_2 & F_1 \end{array} \right\} \left\langle j' l'; L_1'\,|U|\,j l; L_1'\right\rangle \tag{E.18}$$

Les coefficients de Clebsh–Gordan permettent de simplifier cette expression par sommations successives sur N_1', M_1', puis L_2, N_2 suivies des sommations sur M_2' et N_2', donnant :

$$\sum_{I_1 I_2} \left\langle \beta' l'; J\,|U|\,\beta l; J\right\rangle = \sum_{L_1' L_2'} (-1)^{F_1'+F'+F_1+F} [L_1' L_2'][F_1' F' F_1 F]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{array}{ccc} l' & F_1' & L_2' \\ I_2' & J & F' \end{array} \right\}$$
$$\times \left\{ \begin{array}{ccc} l' & F_1' & L_2' \\ I_1' & L_1' & j' \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} I_2' & J & L_2' \\ l & F_1 & F \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} I_1' & L_1' & L_2' \\ l & F_1 & j \end{array} \right\} \left\langle j' l'; L_1'\,|U|\,j l; L_1'\right\rangle \tag{E.19}$$

Dans l'obtention de cette dernière expression, on a notamment fait usage des propriétés de symétrie des coefficients 6–j (c.f. Annexe B). On voit ainsi qu'en utilisant la relation :

$$\left\{\begin{array}{cccc} - & a_2 & a_3 & a_4 \\ b_1 & - & b_3 & b_4 \\ c_1 & c_2 & - & c_4 \\ d_1 & d_2 & d_3 & - \end{array}\right\} = (-1)^{b_3-a_4-d_1+c_2} \sum_x [x] \left\{\begin{array}{ccc} a_3 & b_4 & x \\ b_1 & d_3 & b_3 \end{array}\right\} \left\{\begin{array}{ccc} a_3 & b_4 & x \\ c_4 & a_2 & a_4 \end{array}\right\}$$
$$\times \left\{\begin{array}{ccc} b_1 & d_3 & x \\ d_2 & c_1 & d_1 \end{array}\right\} \left\{\begin{array}{ccc} c_4 & a_2 & x \\ d_2 & c_1 & c_2 \end{array}\right\} \tag{E.20}$$

avec la sommation portant sur $x \equiv L'_2$ et avec la correspondance :

$$\begin{array}{lll} a_2 \equiv L'_1 \;\; ; & a_3 \equiv l' \;\; ; & a_4 \equiv j' \;\; ; \\ b_1 \equiv I'_2 \;\; ; & b_3 \equiv F' \;\; ; & b_4 \equiv F'_1 \;\; ; \\ c_1 \equiv F_1 \;\; ; & c_2 \equiv j \;\; ; & c_4 \equiv I'_1 \;\; ; \\ d_1 \equiv F \;\; ; & d_2 \equiv l \;\; ; & d_3 \equiv J \;\; ; \end{array} \tag{E.21}$$

on peut réécrire E.19 suivant :

$$\sum_{I_1\, I_2} \langle \beta' l'; J \,|U|\, \beta l; J \rangle = \sum_{L'_1} (-1)^{j'-j+F'_1+F_1} [L'_1][F'_1 F' F_1 F]^{\frac{1}{2}}$$
$$\times \left\{\begin{array}{cccc} - & L'_1 & l' & j' \\ I'_2 & - & F' & F'_1 \\ F_1 & j & - & I'_1 \\ F & l & J & - \end{array}\right\} \langle j' l'; L'_1 \,|U|\, j l; L'_1 \rangle \tag{E.22}$$

E.3 Equation radiale

L'équation radiale 6.6 donnée à la section 6.1 s'écrit, en tenant compte de l'expression E.22 obtenue pour les éléments de matrice du potentiel :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + k^2_{\beta''} - \frac{l''(l''+1)}{r^2}\right] \Psi^J_{\beta'' l''; \beta l}(r) = \sum_{j' F'_1 F' l'} \sum_{L''_1} (-1)^{j''-j'+F''_1+F'_1} [L''_1][F''_1 F'' F'_1 F']^{\frac{1}{2}}$$
$$\times \left\{\begin{array}{cccc} - & L''_1 & l'' & j'' \\ I_2 & - & F'' & F''_1 \\ F'_1 & j' & - & I_1 \\ F' & l' & J & - \end{array}\right\} \langle j'' l''; L''_1 \,|U|\, j' l'; L''_1 \rangle \, \Psi^J_{\beta' l'; \beta l}(r) \tag{E.23}$$

où l'on a utilisé le fait qu'aucun élément de couplage n'existe entre des états dont les valeurs de I_1 et I_2 diffèrent. Donc l'expression E.23 est écrite pour le cas où $I''_1 = I_1$ et $I''_2 = I_2$, les fonctions d'onde étant identiquement nulles dans les autres cas.

En définissant les fonctions radiales $\Psi^{L'_1}_{j' l'; j l}(r)$, indépendantes des spins nucléaires, suivant :

$$\Psi^J_{\beta' l'; \beta l}(r) = \sum_{L'_1} (-1)^{j'-j+F'_1+F_1} [L'_1][F'_1 F' F_1 F]^{\frac{1}{2}}$$
$$\times \left\{\begin{array}{cccc} - & L'_1 & l' & j' \\ I_2 & - & F' & F'_1 \\ F_1 & j & - & I_1 \\ F & l & J & - \end{array}\right\} \Psi^{L'_1}_{j' l'; j l}(r) \tag{E.24}$$

on obtient que l'équation E.23 se réécrit :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2}+k^2_{\beta''}-\frac{l''(l''+1)}{r^2}\right]\Psi^J_{\beta''l'';\,\beta\,l}(r)=\sum_{j'F'_1F'l'}\sum_{L''_1L'_1}(-1)^{j''-j+F''_1+F_1}[L''_1L'_1F'_1F'][F''_1F''F_1F]^{\frac{1}{2}}$$
$$\times\underbrace{\left\{\begin{array}{cccc} - & L''_1 & l'' & j'' \\ I_2 & - & F'' & F''_1 \\ F'_1 & j' & - & I_1 \\ F' & l' & J & - \end{array}\right\}\left\{\begin{array}{cccc} - & L'_1 & l' & j' \\ I_2 & - & F' & F'_1 \\ F_1 & j & - & I_1 \\ F & l & J & - \end{array}\right\}}_{\mathcal{A}}\langle j''l'';L''_1\,|U|\,j'l';L''_1\rangle\,\Psi^{L'_1}_{j'l';\,j\,l}(r) \tag{E.25}$$

Afin de simplifier cette expression, on décompose, dans un premier temps, les coefficients 12–j, à partir de la relation :

$$\left\{\begin{array}{cccc} - & a_2 & a_3 & a_4 \\ b_1 & - & b_3 & b_4 \\ c_1 & c_2 & - & c_4 \\ d_1 & d_2 & d_3 & - \end{array}\right\}=(-1)^{b_3-a_4-d_1+c_2}\sum_x[x]\left\{\begin{array}{ccc} a_3 & b_3 & d_3 \\ a_4 & b_4 & c_4 \\ a_2 & b_1 & x \end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} d_2 & d_1 & d_3 \\ c_2 & c_1 & c_4 \\ a_2 & b_1 & x \end{array}\right\} \tag{E.26}$$

ce qui permet d'obtenir pour $\mathcal{A}$:

$$\begin{aligned}\mathcal{A} &= (-1)^{F''-F+j-j''}\sum_{xy}[xy]\left\{\begin{array}{ccc} l'' & F'' & J \\ j'' & F''_1 & I_1 \\ L''_1 & I_2 & x \end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} l' & F' & J \\ j' & F'_1 & I_1 \\ L'_1 & I_2 & y \end{array}\right\} \\ &\times\left\{\begin{array}{ccc} l' & F' & J \\ j & F_1 & I_1 \\ L''_1 & I_2 & x \end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} l & F & J \\ j & F_1 & I_1 \\ L'_1 & I_2 & y \end{array}\right\}\end{aligned} \tag{E.27}$$

On utilise ensuite la relation d'orthogonalité des coefficients 9–j :

$$\sum_{cf}[cf]\left\{\begin{array}{ccc} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & j \end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} a & b & c \\ d & e & f \\ g' & h' & j \end{array}\right\}=\delta_{g\,g'}\,\delta_{h\,h'}\,\{adg\}\,\{beh\}\,\{ghj\}\,[gh]^{-1} \tag{E.28}$$

où la quantité $\{abc\}$ vaut 1 si a, b et c vérifient les inégalités triangulaires et 0 dans le cas contraire. Compte tenu de la manière dont ont été construits les coefficients 9–j, ces coefficients valent toujours 1 dans le cas présent. En réarrangeant les coefficients 9–j de l'expression E.27 à partir des règles de symétrie pour ces coefficients (c.f. Annexe B), on obtient :

$$\sum_{F'_1F'}[F'_1F']\,\mathcal{A}=(-1)^{F''-F+j-j''}\sum_{xy}\frac{[y]}{[L'_1]}\left\{\begin{array}{ccc} l'' & F'' & J \\ j'' & F''_1 & I_1 \\ L''_1 & I_2 & x \end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} l & F & J \\ j & F_1 & I_1 \\ L'_1 & I_2 & y \end{array}\right\}\delta_{L'_1\,L''_1}\,\delta_{x\,y} \tag{E.29}$$

On recombine ensuite les coefficients 9–j à partir de la relation E.26, pour obtenir que le système E.23 s'exprime suivant :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2}+k^2_{\beta''}-\frac{l''(l''+1)}{r^2}\right]\Psi^J_{\beta''l'';\,\beta\,l}(r)=\sum_{j'l'}\sum_{L''_1}(-1)^{j''-j+F''_1+F_1}[L''_1][F''_1F''F_1F]^{\frac{1}{2}} \tag{E.30}$$
$$\times(-1)^{F''-F+j-j''}\sum_x[x]\left\{\begin{array}{ccc} l'' & F'' & J \\ j'' & F''_1 & I_1 \\ L''_1 & I_2 & x \end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} l & F & J \\ j & F_1 & I_1 \\ L''_1 & I_2 & x \end{array}\right\}\langle j''l'';L''_1\,|U|\,j'l';L''_1\rangle\,\Psi^{L''_1}_{j'l';\,j\,l}(r)$$
$$=\sum_{j'l'}\sum_{L''_1}(-1)^{j''-j+F''_1+F_1}[L''_1][F''_1F''F_1F]^{\frac{1}{2}}\left\{\begin{array}{cccc} - & L''_1 & l'' & j'' \\ I_2 & - & F'' & F''_1 \\ F_1 & j & - & I_1 \\ F & l & J & - \end{array}\right\}\langle j''l'';L''_1\,|U|\,j'l';L''_1\rangle\,\Psi^{L''_1}_{j'l';\,j\,l}(r)$$

On constate à partir de cette expression que les seuls termes du second membre qui dépendent des variables j' et l' sont les éléments du potentiel et les fonctions radiales. En appliquant la transformation E.24 aux fonctions radiales du premier membre, on obtient donc que le système précédent se factorise suivant :

$$0 = \sum_{L_1''} (-1)^{j''-j+F_1''+F_1} [L_1''][F_1''F''F_1F]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{array}{cccc} - & L_1'' & l'' & j'' \\ I_2 & - & F'' & F_1'' \\ F_1 & j & - & I_1 \\ F & l & J & - \end{array} \right\}$$
$$\times \left[\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + k_{\beta''}^2 - \frac{l''(l''+1)}{r^2} \right] \Psi_{j''l'';\,j\,l}^{L_1''}(r) - \sum_{j'l'} \left\langle j''l'';L_1'' \left| U \right| j'l';L_1'' \right\rangle \Psi_{j'l';\,j\,l}^{L_1''}(r) \right]$$

Finalement, en approximant $E_{jF_1F} \sim E_j$ dans l'expression du nombre d'onde k_β, on voit que les solutions du système E.23 sont données par les solutions du système où l'on néglige la structure hyperfine :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + k_{j''}^2 - \frac{l''(l''+1)}{r^2} \right] \Psi_{j''l'';\,j\,l}^{L_1''}(r) = \sum_{j'l'} \left\langle j''l'';L_1'' \left| U \right| j'l';L_1'' \right\rangle \Psi_{j'l';\,j\,l}^{L_1''}(r) \tag{E.31}$$

E.4 Factorisation

Il a été vu à la section 6.1 que les sections efficaces entre niveaux hyperfins sont données par (cf. éq. 6.25 de la section 6.1) :

$$\begin{aligned} \sigma_{jF_1F\,;\,j'F_1'F'} &= \frac{\pi}{k_j^2[F]} \sum_J [J] \sum_{l\,l'} \sum_{L_1L_1'} [L_1L_1'F_1'F'F_1F] \left\{ \begin{array}{cccc} - & L_1 & l' & j' \\ I_2 & - & F' & F_1' \\ F_1 & j & - & I_1 \\ F & l & J & - \end{array} \right\} \\ &\quad \times \left\{ \begin{array}{cccc} - & L_1' & l' & j' \\ I_2 & - & F' & F_1' \\ F_1 & j & - & I_1 \\ F & l & J & - \end{array} \right\} T_{j'l';\,j\,l}^{L_1} T_{j'l';\,j\,l}^{L_1'\,*} \end{aligned} \tag{E.32}$$

Afin de réécrire cette expression de manière plus concise, on utilise le fait que les coefficients 12–j de seconde espèce sont invariants lorsque la permutation des $i^{\text{ème}}$ et $j^{\text{ème}}$ colonnes s'accompagne d'une permutation des $i^{\text{ème}}$ et $j^{\text{ème}}$ lignes, soit :

$$\left\{ \begin{array}{cccc} - & L_1' & l' & j' \\ I_2 & - & F' & F_1' \\ F_1 & j & - & I_1 \\ F & l & J & - \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{cccc} - & j' & l' & L_1' \\ F & - & J & l \\ F_1 & I_1 & - & j \\ I_2 & F_1' & F' & - \end{array} \right\} \tag{E.33}$$

A partir de cette expression que l'on décompose à partir de la relation E.20, on obtient que l'expression E.32 est équivalente à :

$$\begin{aligned}
\sigma_{jF_1F\,;\,j'F_1'F'} &= \frac{\pi}{k_j^2[F]}\sum_{l\,l'}\sum_{\substack{L_1L_1'\\ K\,K'}}(-1)^{-L_1-L_1'}[L_1L_1'F_1'F'F_1FK\,K']\left\{\begin{array}{ccc} l' & l & K\\ j & j' & L_1\end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} F & F' & K\\ F_1' & F_1 & I_2\end{array}\right\}\\
&\times\left\{\begin{array}{ccc} j & j' & K\\ F_1' & F_1 & I_1\end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} l' & l & K'\\ j & j' & L_1'\end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} F & F' & K'\\ F_1' & F_1 & I_2\end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} j & j' & K'\\ F_1' & F_1 & I_1\end{array}\right\}T^{L_1}_{j'l';\,j\,l}\,T^{L_1'\,*}_{j'l';\,j\,l}\\
&\times\underbrace{\sum_J[J]\left\{\begin{array}{ccc} l' & l & K\\ F & F' & J\end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} l' & l & K'\\ F & F' & J\end{array}\right\}}_{\delta_{K\,K'}\,[K]^{-1}}
\end{aligned}$$

soit :

$$\begin{aligned}
\sigma_{jF_1F\,;\,j'F_1'F'} &= \frac{\pi}{k_j^2[F]}\sum_K[F_1'F'F_1F]\left\{\begin{array}{ccc} F & F' & K\\ F_1' & F_1 & I_2\end{array}\right\}^2\left\{\begin{array}{ccc} j & j' & K\\ F_1' & F_1 & I_1\end{array}\right\}^2 \qquad \text{(E.34)}\\
&\times\underbrace{[K]\sum_{l\,l'}\sum_{L_1L_1'}(-1)^{-L_1-L_1'}[L_1L_1']\left\{\begin{array}{ccc} l' & l & K\\ j & j' & L_1'\end{array}\right\}\left\{\begin{array}{ccc} l' & l & K\\ j & j' & L_1'\end{array}\right\}T^{L_1}_{j'l';\,j\,l}\,T^{L_1'\,*}_{j'l';\,j\,l}}_{P^K_{jj'}}
\end{aligned}$$

Dans cette expression, on a fait apparaître les tenseurs d'opacité $P^K_{jj'}$ (cf. référence [3] du chapitre 6). Ceux–ci s'expriment à partir des éléments de la matrice réduite de transition. Ces éléments étant définis suivant :

$$\langle j'l'||T^{L_1}||jl\rangle = [K]\sum_{L_1}(-1)^{-j-l'-L_1}[L_1]\left\{\begin{array}{ccc} l' & l & K\\ j & j' & L_1'\end{array}\right\}T^{L_1}_{j'l';\,j\,l} \qquad \text{(E.35)}$$

on voit que :

$$\begin{aligned}
\sum_{ll'}|\langle j'l'||T^{L_1}||jl\rangle|^2 &= [K]^2\sum_{ll'}\sum_{L_1L_1'}(-1)^{-L_1-L_1'}[L_1L_1']\left\{\begin{array}{ccc} l' & l & K\\ j & j' & L_1'\end{array}\right\}\\
&\times\left\{\begin{array}{ccc} l' & l & K\\ j & j' & L_1'\end{array}\right\}T^{L_1}_{j'l';\,j\,l}T^{L_1'\,*}_{j'l';\,j\,l} \qquad \text{(E.36)}
\end{aligned}$$

et donc que les tenseurs d'opacité sont donnés par :

$$P^K_{jj'} = \frac{1}{[K]}\sum_{ll'}|\langle j'l'||T^{L_1}||jl\rangle|^2 \qquad \text{(E.37)}$$

Annexe F

Forces de raie : toupies symétriques et asymétriques

Dans le référentiel Space–Fixed $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$, les forces de raie s'expriment (cf. ref. [16] de la partie IV) :

$$S(j'\alpha' \to j\alpha) = \sum_{q\,mm'} \left|\langle j'\alpha' m' | \mu_q^1 | j\alpha m\rangle\right|^2 \tag{F.1}$$

où α représente les (pseudo–)nombres quantiques K ou τ et où les coefficients μ_q^1 sont les composantes du tenseur irréductible d'ordre 1, $\boldsymbol{\mu}^1$, représentant le moment dipolaire. Ces composantes sont reliées aux composantes du moment dipolaire dans le référentiel SF suivant :

$$\mu_0^1 = \mu_Z \quad \text{et} \quad \mu_\pm^1 = \mp\frac{1}{\sqrt{2}}\,(\mu_X \pm i\mu_Y) \tag{F.2}$$

Les coefficients d'Einstein d'émission spontanée se déduisent des forces de raie $S(j'\alpha' \to j\alpha)$ suivant :

$$A_{j'\alpha' \to j\alpha} = \frac{64\pi^4}{3hc^3[j']}\,\nu^3_{j'\alpha' \to j\alpha}\,S(j'\alpha' \to j\alpha) \tag{F.3}$$

Dans la suite, et afin d'exprimer les forces de raie, on tire parti du fait que les composantes du moment dipolaire peuvent être considérées comme constantes (approximation du rotateur rigide) dans un référentiel Body–Fixed $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$.

F.1 Toupie symétrique

Les composantes T_q^k d'un tenseur irréductible se transforment , lors d'une rotation, suivant (cf. ref. [7] de la partie I) :

$$T'^k_{q'} = \sum_q D^k_{q\,q'}\,T^k_q \tag{F.4}$$

où $D^k_{q\,q'}$ est la fonction de Wigner–D et où les $T'^k_{q'}$ sont les composantes dans le nouveau repère. La transformation inverse est :

$$T^k_q = \sum_{q'} (-1)^{q-q'}\,D^k_{-q\,-q'}\,T'^k_{q'} \tag{F.5}$$

Dans le référentiel MF, les composantes du tenseur représentant le moment dipolaire sont :

$$\mu'^1_0 = \mu_z \quad \text{et} \quad \mu'^1_\pm = \mp\frac{1}{\sqrt{2}}\,(\mu_x \pm i\mu_y) \tag{F.6}$$

A partir de l'expression F.1, et en utilisant la relation F.5, on obtient que les forces de raie s'expriment :

$$S(j'K' \to jK) = \sum_{q\,mm'} \left| \sum_{q'} (-1)^{q-q'}\, \mu'^{1}_{q'} \langle j'K'm' | D^{1}_{-q\,-q'} \,|jKm\rangle \right|^2 \tag{F.7}$$

où l'on a utilisé le fait que dans le référentiel Molecular–Fixed, les composantes du tenseur irréductible $\boldsymbol{\mu}'^{1}$ sont constantes.

A partir de l'expression des fonctions d'onde des toupies symétriques prises dans la convention de Edmonds :

$$\mathcal{W}_{jKm}(\hat{r}) = \sqrt{\frac{[j]}{8\pi^2}}\, D^{j}_{mK}(\hat{r}) \tag{F.8}$$

et de la relation :

$$\int D^{l_1}_{m_1\,n_1}(\hat{r})\, D^{l_2}_{m_2\,n_2}(\hat{r})\, D^{l_3\,*}_{m_3\,n_3}(\hat{r})\, \mathrm{d}\hat{r} = \frac{8\pi^2}{[l_3]} C^{l_3\,m_3}_{l_1\,m_1\,l_2\,m_2}\, C^{l_3\,n_3}_{l_1\,n_1\,l_2\,n_2} \tag{F.9}$$

on voit que l'on a :

$$\begin{aligned} \langle j'K'm' | D^{1}_{-q\,-q'} \,|jKm\rangle &= \frac{[j]^{\frac{1}{2}}}{8\pi^2} \int_{\hat{r}} D^{j'\,*}_{K'm'}(\hat{r})\, D^{1}_{-q\,-q'}(\hat{r})\, D^{j}_{Km}(\hat{r})\, \mathrm{d}\hat{r} \\ &= \sqrt{\frac{[j]}{[j']}} C^{j'\,K'}_{j\,K\,1\,-q'}\, C^{j'\,m'}_{j\,m\,1\,-q} \end{aligned} \tag{F.10}$$

A partir de cette relation, on réécrit F.7 suivant :

$$\begin{aligned} S(j'K' \to jK) &= \sum_{q\,mm'} \left| \sqrt{\frac{[j]}{[j']}}\, C^{j'\,m'}_{j\,m\,1\,-q} \sum_{q'} (-1)^{q-q'}\, \mu'^{1}_{q'}\, C^{j'\,K'}_{j\,K\,1\,-q'} \right|^2 \\ &= \frac{[j]}{[j']} \underbrace{\left\{ \sum_{q\,m\,m'} \left(C^{j'\,m'}_{j\,m\,1\,-q} \right)^2 \right\}}_{\mathcal{A}} \left\{ \sum_{q'q''} (-1)^{q'-q''}\, \mu'^{1}_{q'}\, \mu'^{1\,*}_{q''}\, C^{j'\,K'}_{j\,K\,1\,-q'}\, C^{j'\,K'}_{j\,K\,1\,-q''} \right\} \end{aligned} \tag{F.11}$$

Le terme $\mathcal{A}$ se calcule en utilisant les relations B.15 et B.7 de l'Annexe B. On obtient :

$$\mathcal{A} = \frac{[j']}{[1]} \sum_{q} \sum_{mm'} \left(C^{1\,q}_{j\,m\,j'\,-m'} \right)^2 = \sum_{q} \frac{[j']}{[1]} = [j'] \tag{F.12}$$

Ceci permet finalement de simplifier l'expression F.11 suivant :

$$S(j'K' \to jK) = [j] \left| \sum_{q'} (-1)^{q'}\, \mu'^{1}_{q'}\, C^{j'\,K'}_{j\,K\,1\,-q'} \right|^2 \tag{F.13}$$

Dans le cas d'une molécule symétrique, seule la composante $\mu'^{1}_{0} = \mu$ est non nulle. Le coefficient de Clebsh–Gordan est non nul si $|j' - j| \leq 1$ et si $K' = K$. Dans ce cas, on obtient :

$$S(j'K \to jK) = [j]\, \mu^2 \left(C^{j'\,K'}_{j\,K\,1\,0} \right)^2 = \mu^2\, \frac{(j+1)^2 - K^2}{(j+1)} \tag{F.14}$$

Notons qu'à partir de cette dernière expression, on retrouve les forces de raie des toupies symétriques en posant $K = 0$ et l'on remarquera que celles–ci sont identiques à celles des molécules linéaires.

F.2 Toupie asymétrique

Les forces de raie pour les toupies asymétriques s'obtiennent à partir de leur développement sur la base des fonctions d'onde des toupies symétriques :

$$\mathcal{W}_{j\tau m}(\hat{r}) = \sum_K c_K^{j\tau}\, \mathcal{W}_{jKm}(\hat{r}) \tag{F.15}$$

En adoptant une démarche similaire à celle du cas précédent, on obtient que les forces de raie sont données par :

$$\begin{aligned}
S(j'\tau' \to j\tau) &= \sum_{q\,mm'} \left| \sum_{q'} (-1)^{q-q'}\, \mu_{q'}^{'1} \langle j'\tau' m' | D^1_{-q\,-q'} \,| j\tau m\rangle \right|^2 \\
&= \sum_{q\,mm'} \left| \sum_{K'K} c_K^{j\tau}\, c_{K'}^{j'\tau'\,*} \sum_{q'} (-1)^{q-q'}\, \mu_{q'}^{'1} \langle j'K'm' | D^1_{-q\,-q'} \,| jKm\rangle \right|^2 \\
&= \sum_{\substack{K'K\\ \tilde{K}'\tilde{K}}} c_K^{j\,\tau}\, c_{K'}^{j'\tau'\,*}\, c_{\tilde{K}}^{j\,\tau\,*}\, c_{\tilde{K}'}^{j'\tau'} \sum_{q\,mm'} \sum_{q'} (-1)^{q-q'}\, \mu_{q'}^{'1} \langle j'K'm' | D^1_{-q\,-q'} \,| jKm\rangle \\
&\quad \times \sum_{q''} (-1)^{q-q''}\, \mu_{q''}^{'1\,*} \langle j'\tilde{K}'m' | D^1_{-q\,-q''} \,| j\tilde{K}m\rangle^*
\end{aligned} \tag{F.16}$$

Cette expression se simplifie ensuite suivant :

$$\begin{aligned}
S(j'\tau' \to j\tau) &= [j] \sum_{\substack{K'K\\ \tilde{K}'\tilde{K}}} c_K^{j\,\tau}\, c_{K'}^{j'\tau'\,*}\, c_{\tilde{K}}^{j\,\tau\,*}\, c_{\tilde{K}'}^{j'\tau'} \sum_{q'q''} (-1)^{-q'-q''}\, \mu_{q'}^{'1}\, \mu_{q''}^{'1\,*}\, C^{j'\,K'}_{j\,K\,1\,-q'} C^{j'\,\tilde{K}'}_{j\,\tilde{K}\,1\,-q'} \\
&= [j] \left| \sum_{K'Kq'} c_K^{j\,\tau}\, c_{K'}^{j'\tau'\,*}\, (-1)^{-q'}\, \mu_{q'}^{'1}\, C^{j'\,K'}_{j\,K\,1\,-q'} \right|^2
\end{aligned} \tag{F.17}$$

Dans le cas d'une toupie asymétrique, les moments $\mu_{\pm 1}^{'1}$ ne sont pas nécessairement nuls. Néanmoins, les propriétés de symétrie du moment dipolaire imposent que les transitions ne sont dues qu'à l'une des composantes μ_a, μ_b ou μ_c (cf. ref. [16] de la partie IV). On parle alors de transitions de type a, b ou c. Dans la représentation I^r (cf. section 8.1), et en utilisant la relation F.6, on obtient que l'expression précédente se réécrit :

$$\begin{aligned}
S(j'\tau' \to j\tau) &= [j] \left| \sum_{K'K} c_K^{j\,\tau}\, c_{K'}^{j'\tau'\,*} \left\{ \mu_a\, C^{j'\,K'}_{j\,K\,1\,0} + \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_b - i\mu_c)\, C^{j'\,K'}_{j\,K\,1\,-1} - \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_b + i\mu_c)\, C^{j'\,K'}_{j\,K\,1\,1} \right\} \right|^2 \\
&= [j] \left| \sum_{K'K} c_K^{j\,\tau}\, c_{K'}^{j'\tau'\,*} \left\{ \mu_a\, C^{j'\,K'}_{j\,K\,1\,0} + \frac{1}{\sqrt{2}} \mu_b \left(C^{j'\,K'}_{j\,K\,1\,-1} - C^{j'\,K'}_{j\,K\,k\,1} \right) \right.\right. \\
&\qquad \left.\left. - \frac{i}{\sqrt{2}} \mu_c \left(C^{j'\,K'}_{j\,K\,1\,-1} + C^{j'\,K'}_{j\,K\,1\,1} \right) \right\} \right|^2
\end{aligned}$$

Pour chaque type de transition, seul l'un des termes est non nul et l'on a :

– "type a" :

$$S(j'\tau' \to j\tau) = [j]\mu_a^2 \left| \sum_K c_K^{j\,\tau}\, c_K^{j'\tau'\,*}\, C^{j'\,K}_{j\,K\,1\,0} \right|^2 \tag{F.18}$$

– "type b" :

$$S(j'\tau' \to j\tau) \quad = \quad \frac{1}{2}[j]\,\mu_b^2 \left| \sum_K c_K^{j\,\tau} \left(c_{K-1}^{j'\tau'\,*}\, C_{j\,K\,1\,-1}^{j'\,K-1} - c_{K+1}^{j'\tau'\,*}\, C_{j\,K\,1\,1}^{j'\,K+1} \right) \right|^2 \tag{F.19}$$

– "type c" :

$$S(j'\tau' \to j\tau) \quad = \quad \frac{1}{2}[j]\,\mu_c^2 \left| \sum_K c_K^{j\,\tau} \left(c_{K-1}^{j'\tau'\,*}\, C_{j\,K\,1\,-1}^{j'\,K-1} + c_{K+1}^{j'\tau'\,*}\, C_{j\,K\,1\,1}^{j'\,K+1} \right) \right|^2 \tag{F.20}$$

F.3 Fréquences et coefficients d'Einstein des transitions de H_2O

Les tables qui suivent donnent les fréquences et les coefficients d'Einstein déterminées à partir du Hamtonien de Kyrö et à partir de la relation F.19, pour les espèces ortho et para de H_2O et pour les fréquences $\nu < 60$ THz.

				$\nu_{j'\tau'\to j\tau}$ (GHz)			$A_{j'\tau'\to j\tau}$ (s^{-1})		
j'	τ'	j	τ	...	HITRAN	$\Delta\nu$ (GHz)	..	HITRAN	ecart(%)
3	-2	2	2	183.3002	183.3101	0.010	0.3582E-05	0.3631E-05	1.38
5	-4	4	0	325.1671	325.1531	-0.014	0.1135E-04	0.1161E-04	2.34
7	2	6	6	437.4183	437.3467	-0.072	0.1973E-04	0.2117E-04	7.28
6	2	5	4	470.9186	470.8891	-0.029	0.3274E-04	0.3440E-04	5.08
5	0	4	4	474.6717	474.6893	0.018	0.4606E-04	0.4764E-04	3.44
8	4	7	6	504.5513	504.4825	-0.069	0.2371E-04	0.2612E-04	10.16
9	4	8	8	645.8079	645.7661	-0.042	0.3994E-04	0.4558E-04	14.13
2	0	2	-2	752.0295	752.0331	0.004	0.7059E-02	0.7083E-02	0.33
10	6	9	8	863.8187	863.8608	0.042	0.7786E-04	0.9346E-04	20.03
9	-6	8	-2	906.2153	906.2060	-0.009	0.2065E-03	0.2184E-03	5.76
4	0	3	2	916.1412	916.1714	0.030	0.5581E-03	0.5686E-03	1.88
5	-2	4	2	970.3114	970.3153	0.004	0.8774E-03	0.8973E-03	2.27
2	-2	1	0	987.9247	987.9268	0.002	0.5838E-02	0.5872E-02	0.58
1	0	0	0	1113.3427	1113.3430	0.000	0.1842E-01	0.1852E-01	0.56
11	6	10	10	1155.1145	1155.1709	0.056	0.1518E-03	0.1961E-03	29.16
7	0	6	4	1172.5366	1172.5260	-0.011	0.1109E-02	0.1165E-02	5.03
8	2	7	4	1190.8591	1190.8289	-0.030	0.9205E-03	0.9869E-03	7.21
4	0	4	-2	1207.6265	1207.6387	0.012	0.2853E-01	0.2851E-01	-0.07
9	2	8	6	1215.8329	1215.8012	-0.032	0.7896E-03	0.8698E-03	10.16
2	2	2	0	1228.7991	1228.7888	-0.010	0.1872E-01	0.1885E-01	0.67
13	-8	12	-4	1271.4835	1271.4723	-0.011	0.4868E-03	0.5416E-03	11.26
10	4	9	6	1336.0602	1335.9841	-0.076	0.8612E-03	0.9835E-03	14.20
7	-4	6	0	1440.8068	1440.7820	-0.025	0.2200E-02	0.2268E-02	3.10
11	4	10	8	1529.2400	1529.1301	-0.110	0.1070E-02	0.1288E-02	20.39
6	0	5	2	1541.9548	1541.9671	0.012	0.3492E-02	0.3597E-02	3.01
4	-2	4	-4	1602.2164	1602.2192	0.003	0.3748E-01	0.3737E-01	-0.28
6	0	6	-2	1762.0305	1762.0429	0.012	0.8093E-01	0.8040E-01	-0.65
7	-2	6	2	1766.1990	1766.1989	0.000	0.6455E-02	0.6677E-02	3.45
12	6	11	8	1794.4502	1794.6476	0.197	0.1426E-02	0.1854E-02	30.05
6	-2	6	-4	1794.7723	1794.7888	0.017	0.7554E-01	0.7474E-01	-1.06
9	0	8	4	1898.8454	1898.8524	0.007	0.5868E-02	0.6284E-02	7.09
3	0	3	-2	1919.3616	1919.3595	-0.002	0.5242E-01	0.5264E-01	0.41
10	2	9	4	1944.9956	1945.0100	0.014	0.5243E-02	0.5767E-02	10.00
8	-2	8	-4	2015.9697	2015.9830	0.013	0.1236E+00	0.1211E+00	-2.03
11	2	10	6	2024.5245	2024.4567	-0.068	0.4948E-02	0.5654E-02	14.26
4	2	4	0	2040.4920	2040.4770	-0.015	0.8183E-01	0.8228E-01	0.54
4	-2	3	0	2074.4379	2074.4324	-0.006	0.3319E-01	0.3345E-01	0.79
8	0	7	2	2162.3719	2162.3706	-0.001	0.1089E-01	0.1139E-01	4.56
3	-2	2	-2	2164.1288	2164.1320	0.003	0.1251E+00	0.1255E+00	0.35
12	4	11	6	2191.9125	2191.7207	-0.192	0.5275E-02	0.6364E-02	20.63
10	-2	10	-4	2347.5074	2347.4821	-0.025	0.2012E+00	0.1947E+00	-3.25
11	-6	10	-2	2356.8383	2356.8353	-0.003	0.7269E-02	0.7714E-02	6.12
3	2	3	0	2365.9232	2365.8996	-0.024	0.7854E-01	0.7939E-01	1.08
4	-4	3	-2	2391.5831	2391.5727	-0.010	0.1723E+00	0.1728E+00	0.27
8	0	8	-2	2446.8506	2446.8434	-0.007	0.1938E+00	0.1911E+00	-1.37
9	-4	8	0	2531.9208	2531.9175	-0.003	0.1802E-01	0.1872E-01	3.90
9	-2	8	2	2547.4209	2547.4364	0.016	0.2143E-01	0.2247E-01	4.84
5	0	5	-2	2630.9619	2630.9595	-0.002	0.1647E+00	0.1650E+00	0.19
11	0	10	4	2645.0021	2645.0400	0.038	0.1806E-01	0.1983E-01	9.83

				$\nu_{j'\tau'\to j\tau}$ (GHz)			$A_{j'\tau'\to j\tau}$ (s^{-1})		
j'	τ'	j	τ	...	HITRAN	$\Delta\nu$ (GHz)	..	HITRAN	ecart(%)
5	-2	5	-4	2685.6362	2685.6391	0.003	0.1208E+00	0.1203E+00	-0.38
12	2	11	4	2723.4097	2723.4142	0.004	0.1682E-01	0.1920E-01	14.15
10	0	9	2	2801.8379	2801.8579	0.020	0.2563E-01	0.2732E-01	6.59
12	-2	12	-4	2848.9842	2848.9950	0.011	0.3433E+00	0.3275E+00	-4.59
13	2	12	6	2851.6361	2851.4012	-0.235	0.1640E-01	0.1982E-01	20.85
6	-4	6	-6	2884.2957	2884.2791	-0.017	0.1378E+00	0.1362E+00	-1.13
6	2	6	0	2884.9583	2884.9413	-0.017	0.2266E+00	0.2274E+00	0.34
6	-2	5	0	2962.1272	2962.1112	-0.016	0.6915E-01	0.7003E-01	1.27
2	2	1	0	2968.7533	2968.7486	-0.005	0.2606E+00	0.2624E+00	0.70
12	-4	12	-6	2991.5655	2991.4738	-0.092	0.3638E+00	0.3452E+00	-5.13
8	-4	8	-6	2998.5629	2998.5657	0.003	0.2421E+00	0.2368E+00	-2.18
10	-4	10	-6	3003.3355	3003.3479	0.012	0.3112E+00	0.3003E+00	-3.50
4	4	4	2	3126.6015	3126.5855	-0.016	0.1485E+00	0.1510E+00	1.67
5	-4	4	-4	3135.0100	3135.0110	0.001	0.4455E+00	0.4455E+00	-0.01
5	2	5	0	3182.2028	3182.1870	-0.016	0.2374E+00	0.2401E+00	1.15
7	-2	7	-4	3210.3506	3210.3582	0.008	0.2885E+00	0.2856E+00	-1.01
10	0	10	-2	3245.3214	3245.3239	0.003	0.4098E+00	0.4007E+00	-2.22
11	-2	10	2	3307.3893	3307.4031	0.014	0.4974E-01	0.5304E-01	6.64
7	0	7	-2	3329.1946	3329.1855	-0.009	0.3558E+00	0.3551E+00	-0.20
3	0	2	0	3331.4609	3331.4583	-0.003	0.3524E+00	0.3541E+00	0.47
13	0	12	4	3404.0213	3404.0419	0.021	0.4166E-01	0.4752E-01	14.07
12	0	11	2	3468.1710	3468.2641	0.093	0.5130E-01	0.5610E-01	9.36
11	-4	10	0	3547.2553	3547.2709	0.016	0.6216E-01	0.6524E-01	4.95
6	-6	5	-4	3599.6573	3599.6419	-0.015	0.7115E+00	0.7098E+00	-0.24
8	-2	7	0	3669.8799	3669.8726	-0.007	0.1051E+00	0.1072E+00	2.04
7	-4	7	-6	3691.3226	3691.3159	-0.007	0.2458E+00	0.2421E+00	-1.49
8	2	8	0	3721.5172	3721.5031	-0.014	0.4838E+00	0.4839E+00	0.03
9	-2	9	-4	3737.0173	3737.0221	0.005	0.5171E+00	0.5078E+00	-1.80
13	-6	12	-2	3762.6967	3762.7397	0.043	0.4854E-01	0.5170E-01	6.51
6	-4	5	-2	3798.3167	3798.2819	-0.035	0.4488E+00	0.4501E+00	0.28
6	4	6	2	3922.8571	3922.8584	0.001	0.3896E+00	0.3966E+00	1.80
7	2	7	0	3954.3586	3954.3454	-0.013	0.4960E+00	0.5010E+00	1.02
5	4	5	2	3955.9946	3956.0193	0.025	0.2495E+00	0.2558E+00	2.51
9	0	9	-2	4020.1093	4020.0946	-0.015	0.6409E+00	0.6360E+00	-0.76
13	-2	12	2	4047.0870	4047.0498	-0.037	0.9432E-01	0.1031E+00	9.31
9	-4	9	-6	4072.5561	4072.5550	-0.001	0.5089E+00	0.4966E+00	-2.41
12	0	12	-2	4101.5916	4101.6670	0.075	0.7727E+00	0.7487E+00	-3.10
8	-6	8	-8	4161.9386	4161.9191	-0.019	0.3168E+00	0.3099E+00	-2.17
7	-6	6	-6	4190.5826	4190.5770	-0.006	0.1175E+01	0.1168E+01	-0.62
5	-2	4	-2	4218.4298	4218.4309	0.001	0.6682E+00	0.6686E+00	0.05
10	-2	9	0	4241.2323	4241.2316	-0.001	0.1417E+00	0.1464E+00	3.30
11	-2	11	-4	4279.7030	4279.6962	-0.007	0.8206E+00	0.7980E+00	-2.75
10	-6	10	-8	4345.5096	4345.5050	-0.005	0.5799E+00	0.5603E+00	-3.38
12	-6	12	-8	4366.7475	4366.7930	0.046	0.7513E+00	0.7141E+00	-4.95
11	-4	11	-6	4435.7384	4435.7595	0.021	0.7980E+00	0.7697E+00	-3.55
13	-4	12	0	4467.8557	4467.7441	-0.112	0.1403E+00	0.1494E+00	6.48
3	2	2	2	4468.5850	4468.5692	-0.016	0.1222E+01	0.1234E+01	1.00
10	2	10	0	4519.5690	4519.5641	-0.005	0.8660E+00	0.8622E+00	-0.44
8	4	8	2	4668.6848	4668.6786	-0.006	0.7376E+00	0.7507E+00	1.77
9	2	9	0	4684.7158	4684.6976	-0.018	0.8618E+00	0.8686E+00	0.79

				$\nu_{j'\tau'\to j\tau}$ (GHz)			$A_{j'\tau'\to j\tau}$ (s^{-1})		
j'	τ'	j	τ	...	HITRAN	$\Delta\nu$ (GHz)	..	HITRAN	ecart(%)
6	6	6	4	4689.4768	4689.5247	0.048	0.3566E+00	0.3690E+00	3.48
7	4	7	2	4693.0300	4693.0448	0.015	0.5877E+00	0.6035E+00	2.68
11	0	11	-2	4701.1330	4701.1288	-0.004	0.1031E+01	0.1016E+01	-1.42
8	-8	7	-6	4724.2765	4724.2643	-0.012	0.1734E+01	0.1718E+01	-0.95
12	-2	11	0	4739.3697	4739.3381	-0.032	0.1846E+00	0.1941E+00	5.13
9	-6	9	-8	4801.9465	4801.9389	-0.008	0.4375E+00	0.4253E+00	-2.78
13	-4	13	-6	4806.7506	4806.6714	-0.079	0.1126E+01	0.1071E+01	-4.91
13	-2	13	-4	4843.7499	4843.7424	-0.007	0.1214E+01	0.1166E+01	-3.97
4	2	4	-4	4850.3349	4850.3348	0.000	0.2365E-01	0.2414E-01	2.08
8	-4	7	-2	4983.1048	4983.0751	-0.030	0.6946E+00	0.6970E+00	0.34
7	-4	6	-4	4997.6096	4997.6138	0.004	0.1333E+01	0.1328E+01	-0.36
11	-6	11	-8	5094.4913	5094.4520	-0.039	0.8499E+00	0.8158E+00	-4.01
8	-6	7	-4	5194.8925	5194.8676	-0.025	0.1612E+01	0.1605E+01	-0.46
4	0	3	-2	5201.4260	5201.4305	0.005	0.3823E+00	0.3831E+00	0.22
12	2	12	0	5264.5186	5264.4367	-0.082	0.1369E+01	0.1353E+01	-1.18
9	-8	8	-8	5280.7399	5280.7349	-0.005	0.2479E+01	0.2445E+01	-1.39
4	2	3	0	5322.5564	5322.5480	-0.008	0.1452E+01	0.1461E+01	0.65
13	-6	13	-8	5340.1974	5340.2625	0.065	0.1238E+01	0.1171E+01	-5.44
10	-8	10	-10	5350.8722	5350.8723	0.000	0.5530E+00	0.5333E+00	-3.57
7	6	7	4	5354.9927	5355.0251	0.032	0.4656E+00	0.4872E+00	4.63
10	4	10	2	5363.5202	5363.4920	-0.028	0.1191E+01	0.1209E+01	1.48
13	0	13	-2	5365.5754	5365.5541	-0.021	0.1530E+01	0.1493E+01	-2.44
8	6	8	4	5367.7282	5367.7489	0.021	0.7884E+00	0.8176E+00	3.71
11	2	11	0	5372.7903	5372.7411	-0.049	0.1334E+01	0.1337E+01	0.21
9	4	9	2	5376.4113	5376.4120	0.001	0.1024E+01	0.1051E+01	2.67
12	-8	12	-10	5563.9376	5563.8810	-0.057	0.1032E+01	0.9814E+00	-4.94
5	0	4	0	5641.7652	5641.7518	-0.013	0.1521E+01	0.1525E+01	0.29
10	-10	9	-8	5825.6369	5825.6348	-0.002	0.3389E+01	0.3325E+01	-1.88
10	-4	9	-2	5913.8343	5913.8441	0.010	0.8314E+00	0.8372E+00	0.70
9	-6	8	-6	5920.7478	5920.7547	0.007	0.2619E+01	0.2594E+01	-0.96
11	-8	11	-10	5936.4280	5936.4412	0.013	0.6948E+00	0.6646E+00	-4.34
8	8	8	6	5946.4363	5946.4470	0.011	0.5687E+00	0.6025E+00	5.95
9	6	9	4	5972.4556	5972.5178	0.062	0.9855E+00	0.1033E+01	4.82
10	6	10	4	5993.2679	5993.3243	0.056	0.1303E+01	0.1350E+01	3.60
12	4	12	2	6008.6411	6008.5620	-0.079	0.1743E+01	0.1757E+01	0.78
11	4	11	2	6009.2798	6009.2866	0.007	0.1552E+01	0.1588E+01	2.29
13	2	13	0	6017.7162	6017.6603	-0.056	0.1908E+01	0.1895E+01	-0.68
4	4	3	2	6083.2347	6083.2339	-0.001	0.3393E+01	0.3442E+01	1.44
13	-8	13	-10	6166.5860	6166.4414	-0.145	0.1309E+01	0.1233E+01	-5.77
11	-10	10	-10	6373.1437	6373.1494	0.006	0.4501E+01	0.4393E+01	-2.40
10	-8	9	-6	6374.5626	6374.5682	0.006	0.3447E+01	0.3403E+01	-1.28
4	4	4	-2	6374.7200	6374.7011	-0.019	0.6473E-02	0.6760E-02	4.43
7	-2	6	-2	6413.1879	6413.1831	-0.005	0.1941E+01	0.1934E+01	-0.38
6	0	6	-6	6441.0985	6441.1109	0.012	0.4121E-01	0.4226E-01	2.54
6	2	6	-4	6441.7611	6441.7731	0.012	0.6516E-01	0.6727E-01	3.24
3	2	2	-2	6449.4136	6449.3911	-0.023	0.2034E-01	0.2065E-01	1.52
9	8	9	6	6465.5094	6465.4477	-0.062	0.6604E+00	0.7096E+00	7.46
12	-10	12	-12	6498.6252	6498.6570	0.032	0.8459E+00	0.8021E+00	-5.17
10	8	10	6	6504.5644	6504.6132	0.049	0.1167E+01	0.1238E+01	6.12
11	6	11	4	6540.1384	6540.2555	0.117	0.1569E+01	0.1642E+01	4.68

				$\nu_{j'\tau'\rightarrow j\tau}$ (GHz)			$A_{j'\tau'\rightarrow j\tau}$ (s^{-1})		
j'	τ'	j	τ	...	HITRAN	$\Delta\nu$ (GHz)	..	HITRAN	ecart(%)
12	6	12	4	6570.1014	6570.3010	0.200	0.1895E+01	0.1954E+01	3.10
12	-4	11	-2	6591.5185	6591.4719	-0.047	0.8736E+00	0.8863E+00	1.45
10	-6	9	-4	6647.5160	6647.5183	0.002	0.2589E+01	0.2574E+01	-0.60
5	2	4	2	6783.4761	6783.4618	-0.014	0.3712E+01	0.3749E+01	1.00
10	10	10	8	6914.2638	6914.2148	-0.049	0.7364E+00	0.8046E+00	9.26
12	-12	11	-10	6917.0033	6917.0160	0.013	0.5822E+01	0.5646E+01	-3.03
11	-8	10	-8	6958.6995	6958.7183	0.019	0.4693E+01	0.4608E+01	-1.81
11	8	11	6	6967.5637	6967.3742	-0.190	0.1324E+01	0.1424E+01	7.57
9	-4	8	-4	6994.7410	6994.7439	0.003	0.2875E+01	0.2850E+01	-0.86
12	8	12	6	7017.2850	7017.3653	0.080	0.1806E+01	0.1911E+01	5.79
13	-10	13	-12	7066.1403	7066.1840	0.044	0.1015E+01	0.9532E+00	-6.13
6	0	5	-2	7355.1195	7355.1137	-0.006	0.1748E+01	0.1746E+01	-0.11
13	-12	12	-12	7459.6331	7459.6518	0.019	0.7375E+01	0.7106E+01	-3.64
8	0	8	-6	7461.3831	7461.3921	0.009	0.1366E+00	0.1406E+00	2.95
12	-10	11	-8	7479.2005	7479.2318	0.031	0.6026E+01	0.5887E+01	-2.31
6	2	5	0	7609.1160	7609.0955	-0.021	0.4165E+01	0.4187E+01	0.53
5	4	4	4	7612.8691	7612.8957	0.027	0.7055E+01	0.7199E+01	2.04
11	-6	10	-6	7707.6812	7707.6654	-0.016	0.4695E+01	0.4627E+01	-1.45
12	-6	11	-4	7879.6560	7879.6944	0.038	0.3273E+01	0.3250E+01	-0.71
12	-8	11	-6	7948.6469	7948.6608	0.014	0.5510E+01	0.5419E+01	-1.65
7	0	6	0	7980.3519	7980.3257	-0.026	0.4157E+01	0.4158E+01	0.02
13	-10	12	-10	8027.1482	8027.1788	0.031	0.7663E+01	0.7440E+01	-2.91
8	2	8	-4	8184.3374	8184.3295	-0.008	0.1083E+00	0.1137E+00	5.00
6	-2	5	-4	8278.7253	8278.7098	-0.015	0.4530E+00	0.4512E+00	-0.39
6	4	5	2	8349.7702	8349.7668	-0.003	0.7631E+01	0.7743E+01	1.47
5	0	4	-4	8451.6081	8451.6096	0.002	0.2106E+00	0.2122E+00	0.77
5	2	5	-4	8498.8009	8498.7857	-0.015	0.7228E-02	0.7737E-02	7.05
6	4	6	-2	8569.8458	8569.8426	-0.003	0.1810E-01	0.1946E-01	7.50
10	0	10	-6	8596.1643	8596.1539	-0.010	0.2618E+00	0.2711E+00	3.53
13	-8	12	-8	8629.7966	8629.7391	-0.057	0.7558E+01	0.7384E+01	-2.31
9	-2	8	-2	8715.7886	8715.7830	-0.006	0.4420E+01	0.4379E+01	-0.92
7	2	6	2	9049.7522	9049.7298	-0.022	0.8192E+01	0.8263E+01	0.87
6	6	5	4	9083.2524	9083.2722	0.020	0.1245E+02	0.1279E+02	2.74
11	-4	10	-4	9140.0840	9140.0769	-0.007	0.5337E+01	0.5252E+01	-1.58
8	-2	8	-8	9176.4711	9176.4678	-0.003	0.3302E-01	0.3476E-01	5.28
8	0	7	-2	9445.9250	9445.9015	-0.024	0.4719E+01	0.4695E+01	-0.51
13	-6	12	-6	9603.2464	9603.2085	-0.038	0.7485E+01	0.7323E+01	-2.16
10	-2	10	-8	9696.3525	9696.3350	-0.017	0.1295E+00	0.1358E+00	4.90
5	4	5	-2	9769.1593	9769.1659	0.007	0.3422E-02	0.3790E-02	10.75
7	4	6	4	9819.9251	9819.9162	-0.009	0.1327E+02	0.1355E+02	2.09
8	2	7	0	9838.2477	9838.2192	-0.029	0.8897E+01	0.8923E+01	0.30
12	0	12	-6	9942.1413	9942.1358	-0.005	0.3705E+00	0.3865E+00	4.33
5	2	4	-2	10031.5945	10031.5775	-0.017	0.8354E-01	0.8560E-01	2.47
10	2	10	-4	10112.3977	10112.3700	-0.028	0.1430E+00	0.1537E+00	7.49
12	-2	12	-8	10207.2972	10207.2619	-0.035	0.3063E+00	0.3190E+00	4.14
8	-2	7	-4	10209.4251	10209.4162	-0.009	0.1794E+01	0.1778E+01	-0.92
7	0	7	-6	10230.8678	10230.8596	-0.008	0.1774E-01	0.1934E-01	9.03
9	0	8	0	10289.0474	10289.0342	-0.013	0.8905E+01	0.8874E+01	-0.34
4	4	3	-2	10368.5195	10368.4930	-0.026	0.8028E-02	0.8373E-02	4.30
7	6	6	6	10485.4410	10485.4165	-0.024	0.1967E+02	0.2036E+02	3.51

				$\nu_{j'\tau'\to j\tau}$ (GHz)			$A_{j'\tau'\to j\tau}$ (s^{-1})		
j'	τ'	j	τ	...	HITRAN	$\Delta\nu$ (GHz)	..	HITRAN	ecart(%)
7	2	7	-4	10493.9037	10493.8891	-0.015	0.2516E-01	0.2787E-01	10.76
8	4	7	2	10552.5740	10552.5523	-0.022	0.1420E+02	0.1440E+02	1.43
8	4	8	-2	10837.0526	10837.0252	-0.027	0.3379E-01	0.3776E-01	11.76
11	-2	10	-2	11072.2797	11072.2910	0.011	0.8811E+01	0.8678E+01	-1.51
7	-2	6	-6	11092.2558	11092.2511	-0.005	0.4828E+00	0.4830E+00	0.05
8	6	7	4	11227.2722	11227.2564	-0.016	0.2080E+02	0.2138E+02	2.77
9	2	8	2	11252.2460	11252.2286	-0.017	0.1506E+02	0.1516E+02	0.68
13	-4	12	-4	11418.4316	11418.4062	-0.025	0.9206E+01	0.8987E+01	-2.38
6	6	6	0	11497.2922	11497.3245	0.032	0.3300E-02	0.3822E-02	15.81
10	0	9	-2	11506.6630	11506.6501	-0.013	0.9821E+01	0.9727E+01	-0.96
7	0	6	-4	11537.1547	11537.1575	0.003	0.5907E+00	0.5971E+00	1.09
8	8	7	6	11818.7157	11818.6784	-0.037	0.2873E+02	0.2999E+02	4.37
9	0	9	-6	11829.6827	11829.6716	-0.011	0.5593E-01	0.6274E-01	12.18
8	-4	7	-6	11884.7780	11884.7492	-0.029	0.5963E+00	0.5917E+00	-0.77
9	4	8	4	11959.9724	11959.9620	-0.010	0.2206E+02	0.2250E+02	2.01
7	4	7	-2	11976.5831	11976.5757	-0.007	0.1226E-01	0.1425E-01	16.20
10	-2	9	-4	11998.3589	11998.3483	-0.011	0.4637E+01	0.4567E+01	-1.51
10	2	9	0	12006.1227	12006.1195	-0.003	0.1604E+02	0.1605E+02	0.05
12	2	12	-4	12215.0944	12215.0987	0.004	0.1699E+00	0.1874E+00	10.27
9	2	9	-4	12441.8424	12441.8143	-0.028	0.5164E-01	0.5946E-01	15.14
11	0	10	0	12528.0913	12528.0960	0.005	0.1624E+02	0.1612E+02	-0.73
9	6	8	6	12564.6998	12564.7309	0.031	0.3022E+02	0.3128E+02	3.49
9	-2	9	-8	12611.5199	12611.5159	-0.004	0.2292E-01	0.2604E-01	13.60
10	4	9	2	12684.9271	12684.9139	-0.013	0.2337E+02	0.2365E+02	1.21
10	-4	10	-10	12699.7173	12699.7252	0.008	0.2561E-01	0.2875E-01	12.27
5	4	4	0	12779.9626	12779.9582	-0.004	0.1436E-01	0.1532E-01	6.71
12	-4	12	-10	12922.2506	12922.1478	-0.103	0.9823E-01	0.1089E+00	10.86
6	2	5	-4	12925.7141	12925.6941	-0.020	0.4796E-01	0.4986E-01	3.96
9	8	8	8	13083.7730	13083.7316	-0.041	0.3959E+02	0.4166E+02	5.23
10	4	10	-2	13128.4105	13128.3799	-0.031	0.5306E-01	0.6192E-01	16.69
6	4	6	-6	13248.9139	13248.9106	-0.003	0.8492E-03	0.1023E-02	20.47
10	6	9	4	13301.7837	13301.8262	0.043	0.3186E+02	0.3271E+02	2.65
11	2	10	2	13381.3126	13381.2730	-0.040	0.2458E+02	0.2469E+02	0.43
13	-2	12	-2	13413.1972	13413.1535	-0.044	0.1594E+02	0.1561E+02	-2.05
11	0	11	-6	13416.5744	13416.5845	0.010	0.1082E+00	0.1247E+00	15.21
12	0	11	-2	13542.0943	13542.1340	0.040	0.1744E+02	0.1720E+02	-1.38
7	2	6	-2	13696.7410	13696.7141	-0.027	0.1838E+00	0.1911E+00	3.99
12	-2	11	-4	13720.2057	13720.1632	-0.043	0.9709E+01	0.9501E+01	-2.15
10	-4	9	-6	13723.4077	13723.4212	0.013	0.2018E+01	0.1988E+01	-1.47
9	-2	8	-6	13730.3212	13730.3317	0.010	0.1485E+01	0.1486E+01	0.10
8	6	8	0	13757.9302	13757.9306	0.000	0.1080E-01	0.1322E-01	22.44
11	-2	11	-8	13809.9327	13809.9077	-0.025	0.7534E-01	0.8737E-01	15.97
10	8	9	6	13833.8925	13833.9216	0.029	0.4149E+02	0.4326E+02	4.26
7	6	7	0	14002.3812	14002.4153	0.034	0.2826E-02	0.3533E-02	25.04
11	4	10	4	14027.0723	14027.0677	-0.005	0.3358E+02	0.3417E+02	1.77
9	4	9	-2	14081.2364	14081.2042	-0.032	0.2605E-01	0.3177E-01	21.95
12	2	11	0	14105.4799	14105.4418	-0.038	0.2588E+02	0.2580E+02	-0.29
9	-4	8	-8	14155.2425	14155.2287	-0.014	0.7278E+00	0.7246E+00	-0.44
6	4	5	-2	14162.9349	14162.9134	-0.022	0.4609E-01	0.4921E-01	6.76
10	10	9	8	14282.6469	14282.6887	0.042	0.5214E+02	0.5531E+02	6.08

				$\nu_{j'\tau'\to j\tau}$ (GHz)			$A_{j'\tau'\to j\tau}$ (s^{-1})		
j'	τ'	j	τ	...	HITRAN	$\Delta\nu$ (GHz)	..	HITRAN	ecart(%)
11	2	11	-4	14353.6263	14353.5661	-0.060	0.8276E-01	0.9848E-01	19.00
11	6	10	6	14573.9427	14573.9988	0.056	0.4356E+02	0.4500E+02	3.31
13	0	12	0	14677.1810	14677.0406	-0.140	0.2642E+02	0.2613E+02	-1.08
12	4	11	2	14741.3307	14741.2628	-0.068	0.3530E+02	0.3565E+02	0.98
9	0	8	-4	14751.8676	14751.8606	-0.007	0.9896E+00	0.1007E+01	1.76
13	-2	13	-8	14990.6979	14990.6763	-0.022	0.1525E+00	0.1788E+00	17.23
13	0	13	-6	15016.0759	15015.9679	-0.108	0.1666E+00	0.1945E+00	16.76
11	8	10	8	15036.9420	15036.7598	-0.182	0.5452E+02	0.5723E+02	4.97
6	6	6	-4	15054.0950	15054.1562	0.061	0.1744E-03	0.2271E-03	30.25
12	6	11	4	15302.1522	15302.2772	0.125	0.4572E+02	0.4681E+02	2.39
12	-4	11	-6	15306.9599	15306.9276	-0.032	0.4640E+01	0.4536E+01	-2.24
8	2	8	-8	15344.8389	15344.8144	-0.025	0.2457E-02	0.3134E-02	27.56
12	4	12	-2	15374.7513	15374.6658	-0.086	0.7643E-01	0.9125E-01	19.39
13	2	12	2	15430.3786	15430.2642	-0.114	0.3692E+02	0.3698E+02	0.17
11	-4	11	-10	15466.6576	15466.6527	-0.005	0.2308E-01	0.2824E-01	22.36
10	-6	9	-8	15522.0187	15522.0121	-0.007	0.8290E+00	0.8223E+00	-0.81
5	4	4	-4	15589.8055	15589.8160	0.011	0.5760E-03	0.6485E-03	12.59
12	8	11	6	15779.2989	15779.3870	0.088	0.5706E+02	0.5930E+02	3.93
8	4	8	-6	15851.5852	15851.5739	-0.011	0.2774E-02	0.3647E-02	31.48
10	6	10	0	15876.3571	15876.3803	0.023	0.2232E-01	0.2834E-01	26.98
8	8	8	2	15982.8493	15982.8745	0.025	0.2367E-02	0.3145E-02	32.87
9	6	9	0	16033.5826	16033.6274	0.045	0.9163E-02	0.1195E-01	30.42
11	4	11	-2	16083.2031	16083.1565	-0.047	0.4386E-01	0.5477E-01	24.88
6	6	5	0	16221.4498	16221.4785	0.029	0.1501E-01	0.1683E-01	12.10
13	2	13	-4	16227.0414	16226.9568	-0.085	0.1173E+00	0.1397E+00	19.09
13	-4	13	-10	16313.5340	16313.3752	-0.159	0.7874E-01	0.9715E-01	23.38
8	0	7	-6	16347.5982	16347.5756	-0.023	0.6848E-01	0.7195E-01	5.07
8	2	7	-4	16377.7928	16377.7628	-0.030	0.1764E+00	0.1869E+00	5.98
11	-2	10	-6	16423.1226	16423.1210	-0.002	0.2755E+01	0.2762E+01	0.25
12	-6	12	-12	16429.3103	16429.3311	0.021	0.2234E-01	0.2805E-01	25.57
11	-4	10	-8	16488.9291	16488.9298	0.001	0.2295E+01	0.2283E+01	-0.53
7	4	6	0	16627.7405	16627.7159	-0.025	0.5593E-01	0.6155E-01	10.04
11	-6	10	-10	17404.0629	17404.0427	-0.020	0.9670E+00	0.9619E+00	-0.52
12	-6	11	-8	17409.8857	17409.9058	0.020	0.2592E+01	0.2557E+01	-1.37
9	2	8	-2	17420.6137	17420.5752	-0.038	0.3188E+00	0.3389E+00	6.31
10	2	10	-8	17461.2428	17461.2229	-0.020	0.7729E-02	0.1060E-01	37.14
9	8	9	2	17814.3763	17814.3774	0.001	0.2009E-02	0.2721E-02	35.45
8	4	7	-2	17836.1271	17836.0833	-0.044	0.1273E+00	0.1399E+00	9.86
12	6	12	0	17843.2611	17843.2997	0.039	0.3867E-01	0.4743E-01	22.65
10	8	10	2	17861.3525	17861.4295	0.077	0.7871E-02	0.1034E-01	31.37
11	6	11	0	17922.2085	17922.2831	0.075	0.1946E-01	0.2476E-01	27.26
11	0	10	-4	18120.9200	18120.9019	-0.018	0.1315E+01	0.1355E+01	3.04
8	6	8	-4	18220.7505	18220.7570	0.006	0.4180E-03	0.6178E-03	47.79
10	0	10	-10	18292.5460	18292.5312	-0.015	0.2572E-02	0.3685E-02	43.28
7	2	6	-6	18375.8090	18375.7820	-0.027	0.5974E-02	0.6787E-02	13.62
10	4	10	-6	18479.2535	18479.2099	-0.044	0.4592E-02	0.6583E-02	43.35
13	-6	13	-12	18572.9236	18572.8878	-0.036	0.2078E-01	0.2866E-01	37.95
13	-4	12	-8	18776.7446	18776.6730	-0.072	0.4589E+01	0.4563E+01	-0.57
7	4	7	-6	18878.2563	18878.2498	-0.007	0.5720E-04	0.8964E-04	56.72
12	-8	11	-10	18979.5661	18979.5540	-0.012	0.1084E+01	0.1079E+01	-0.45

				$\nu_{j'\tau'\to j\tau}$ (GHz)			$A_{j'\tau'\to j\tau}$ (s^{-1})		
j'	τ'	j	τ	...	HITRAN	$\Delta\nu$ (GHz)	..	HITRAN	ecart(%)
7	6	6	2	19097.7748	19097.7996	0.025	0.1602E-01	0.1883E-01	17.54
13	-2	12	-6	19253.7469	19253.6223	-0.125	0.3850E+01	0.3882E+01	0.84
10	0	9	-6	19316.2364	19316.2271	-0.009	0.2848E+00	0.3038E+00	6.67
10	10	10	4	19412.0961	19412.1523	0.056	0.1826E-02	0.2271E-02	24.36
11	8	11	2	19516.9819	19516.9162	-0.066	0.7304E-02	0.8656E-02	18.51
13	-6	12	-10	19533.9316	19533.8826	-0.049	0.3011E+01	0.2993E+01	-0.61
12	2	12	-8	19573.4074	19573.3656	-0.042	0.1395E-01	0.2003E-01	43.56
12	8	12	2	19596.0275	19596.2283	0.201	0.1840E-01	0.2073E-01	12.68
10	2	9	-4	19763.2493	19763.2362	-0.013	0.3882E+00	0.4208E+00	8.40
12	0	12	-10	19872.8265	19872.8099	-0.017	0.9552E-02	0.1433E-01	50.02
8	6	7	0	19874.6607	19874.6466	-0.014	0.5655E-01	0.6557E-01	15.94
7	4	6	-4	20184.5433	20184.5477	0.004	0.2474E-02	0.2991E-02	20.91
9	4	8	0	20350.1744	20350.1437	-0.031	0.1341E+00	0.1523E+00	13.57
7	6	7	-4	20541.9264	20541.9590	0.033	0.1424E-04	0.2495E-04	75.19
13	-8	12	-12	20692.3594	20692.2771	-0.082	0.1216E+01	0.1216E+01	-0.01
10	-2	9	-8	20872.8616	20872.8421	-0.019	0.4366E-01	0.4795E-01	9.83
11	2	10	-2	21146.2030	21146.1609	-0.042	0.4947E+00	0.5397E+00	9.10
12	4	12	-6	21215.3010	21215.1346	-0.166	0.5375E-02	0.7836E-02	45.78
9	2	9	-8	21316.3450	21316.3081	-0.037	0.1801E-03	0.3239E-03	79.81
10	4	9	-2	21389.7522	21389.7061	-0.046	0.2560E+00	0.2890E+00	12.89
10	6	10	-4	21469.1858	21469.1863	0.000	0.5457E-03	0.8778E-03	60.85
6	6	5	-4	21538.0479	21538.0772	0.029	0.4405E-04	0.5884E-04	33.58
13	0	12	-4	21627.7568	21627.7027	-0.054	0.1577E+01	0.1655E+01	4.94
8	8	7	2	21866.7384	21866.7482	0.010	0.1663E-01	0.2025E-01	21.74
9	4	9	-6	21890.8097	21890.7812	-0.028	0.1896E-03	0.3479E-03	83.48
9	0	8	-8	21912.3691	21912.3454	-0.024	0.1267E-01	0.1492E-01	17.80
8	8	8	-2	22151.2171	22151.2211	0.004	0.1257E-04	0.2292E-04	82.38
12	0	11	-6	22257.5357	22257.5896	0.054	0.6733E+00	0.7308E+00	8.53
12	-2	12	-12	22269.8600	22269.7999	-0.060	0.1201E-02	0.2187E-02	82.03
9	2	8	-6	22435.1463	22435.1239	-0.022	0.1946E-01	0.2346E-01	20.53
9	6	8	2	22601.1128	22601.1584	0.046	0.5764E-01	0.6887E-01	19.48
12	2	11	-4	23086.3159	23086.2669	-0.049	0.6698E+00	0.7418E+00	10.75
12	-2	11	-8	23250.4354	23250.3746	-0.061	0.2318E+00	0.2569E+00	10.83
10	6	9	0	23362.9108	23362.9358	0.025	0.1330E+00	0.1564E+00	17.57
7	6	6	-2	23744.7636	23744.7839	0.020	0.1040E-03	0.1452E-03	39.61
9	6	9	-4	23790.7093	23790.7440	0.035	0.4470E-04	0.8726E-04	95.23
11	2	11	-8	23883.8560	23883.7776	-0.078	0.5294E-03	0.1055E-02	99.30
11	4	10	0	23910.1615	23910.1236	-0.038	0.2563E+00	0.2951E+00	15.14
9	8	8	4	24397.9374	24397.9275	-0.010	0.1756E-01	0.2131E-01	21.34
11	0	11	-10	24447.4936	24447.4778	-0.016	0.2031E-03	0.4976E-03	145.00
8	4	7	-6	24737.8003	24737.7554	-0.045	0.4565E-03	0.6123E-03	34.12
12	6	12	-4	24793.8369	24793.9566	0.120	0.6594E-03	0.9137E-03	38.57
13	2	12	-2	24796.4888	24796.3708	-0.118	0.7269E+00	0.8136E+00	11.93
11	4	11	-6	24798.6445	24798.6118	-0.033	0.3547E-03	0.7144E-03	101.38
9	4	8	-4	24812.9947	24812.9706	-0.024	0.4451E-02	0.5830E-02	31.00
12	4	11	-2	24815.2540	24815.1342	-0.120	0.4367E+00	0.5015E+00	14.84
10	8	9	2	25182.7594	25182.8513	0.092	0.6012E-01	0.7173E-01	19.30
8	6	8	-8	25381.2519	25381.2416	-0.010	0.1503E-05	0.8277E-05	450.80
11	0	10	-8	25469.7651	25469.7539	-0.011	0.4483E-01	0.5592E-01	24.74
10	8	10	-2	25626.2428	25626.3175	0.075	0.3417E-04	0.6224E-04	82.14

				$\nu_{j'\tau'\to j\tau}$ (GHz)			$A_{j'\tau'\to j\tau}$ (s^{-1})		
j'	τ'	j	τ	...	HITRAN	$\Delta\nu$ (GHz)	..	HITRAN	ecart(%)
11	6	10	2	25930.7308	25930.8143	0.083	0.1371E+00	0.1592E+00	16.08
11	-2	10	-10	26119.5043	26119.4988	-0.005	0.1419E-01	0.1795E-01	26.53
12	-4	11	-10	26337.8791	26337.8245	-0.055	0.2161E-01	0.2681E-01	24.07
13	2	13	-8	26373.9894	26373.8958	-0.094	0.1069E-02	0.1637E-02	53.08
8	6	7	-4	26414.2059	26414.1900	-0.016	0.2455E-03	0.4027E-03	64.03
11	2	10	-6	26497.0459	26496.9915	-0.054	0.3411E-01	0.4416E-01	29.47
9	8	9	-2	26519.2014	26519.1693	-0.032	0.3622E-05	0.1101E-04	203.97
13	0	13	-10	26522.8592	26522.6774	-0.182	0.6908E-03	0.1477E-02	113.81
12	6	11	0	26684.2224	26684.3033	0.081	0.2599E+00	0.2958E+00	13.82
10	10	9	4	26720.6119	26720.6607	0.049	0.1994E-01	0.2222E-01	11.42
11	6	11	-4	26903.0445	26903.1075	0.063	0.1023E-03	0.1585E-03	54.99
8	8	8	-6	27165.7496	...	...	0.2531E-06	...	...
11	8	10	4	27534.7743	27534.6967	-0.078	0.6795E-01	0.7376E-01	8.55
10	4	10	-10	28175.6352	28175.5897	-0.045	0.4186E-05	0.1611E-04	284.85
13	-2	13	-12	28223.4241	28223.3047	-0.119	0.1119E-03	0.3578E-03	219.71
12	8	11	2	28328.7170	28328.9294	0.212	0.1539E+00	0.1607E+00	4.42
7	6	6	-6	28423.8316	28423.8494	0.018	0.1429E-05	0.2563E-05	79.39
10	2	9	-8	28637.7519	28637.7291	-0.023	0.9961E-03	0.1512E-02	51.79
9	6	8	-2	28769.4806	28769.5029	0.022	0.2881E-03	0.4935E-03	71.31
10	6	10	-8	28818.0309	28818.0399	0.009	0.4560E-05	0.1205E-04	164.26
12	8	12	-2	28962.1376	...	...	0.1193E-03	...	...
13	0	12	-8	28986.0698	28985.9722	-0.098	0.9092E-01	0.1181E+00	29.89
8	8	7	-2	29150.2915	29150.2780	-0.014	0.2743E-04	0.3417E-04	24.59
13	-2	12	-10	29184.4321	29184.2921	-0.140	0.5624E-01	0.7680E-01	36.55
10	4	9	-6	29199.3256	29199.2842	-0.041	0.1548E-02	0.2435E-02	57.32
10	10	10	0	29295.1853	...	...	0.3397E-05	...	...
11	4	10	-4	29502.9902	29502.9301	-0.060	0.5631E-02	0.7863E-02	39.63
11	8	11	-2	29590.9051	...	...	0.2568E-04	...	...
13	2	12	-6	30637.0385	30636.8430	-0.196	0.4321E-01	0.5528E-01	27.94
13	-4	12	-12	30839.3074	30839.2116	-0.096	0.1149E-01	0.1768E-01	53.85
10	8	10	-6	30977.0857	...	...	0.1088E-05	...	...
10	6	9	-4	31120.0374	31120.0535	0.016	0.6163E-03	0.9403E-03	52.57
12	4	12	-10	31145.9861	...	...	0.1613E-04	...	...
12	2	12	-12	31635.9702	...	...	0.3260E-05	...	...
9	4	8	-8	31973.4961	31973.4553	-0.041	0.1690E-04	0.4673E-04	176.43
12	6	12	-8	32152.1499	...	...	0.1959E-04	...	...
12	2	11	-8	32616.5455	32616.4793	-0.066	0.3475E-02	0.5584E-02	60.71
9	8	8	0	32788.1395	32788.1087	-0.031	0.1912E-04	0.1667E-04	-12.81
12	0	11	-10	33288.4549	33288.4854	0.030	0.9401E-03	0.1623E-02	72.65
12	4	11	-6	33530.6954	33530.5882	-0.107	0.3221E-02	0.4640E-02	44.07
11	6	10	-2	33695.6212	33695.7037	0.082	0.6202E-03	0.7291E-03	17.56
9	6	8	-6	33784.0132	33784.0516	0.038	0.7178E-05	0.1334E-04	85.86
10	8	9	-2	33887.5845	33887.6431	0.059	0.1229E-03	0.1493E-03	21.47
12	8	12	-6	34802.6873	...	...	0.1055E-04	...	...
10	10	10	-4	34888.0140	...	...	0.1074E-06	...	...
12	6	11	-4	35665.0584	35665.1275	0.069	0.1409E-02	0.1565E-02	11.07
11	2	10	-10	36193.4276	36193.3709	-0.057	0.3702E-04	0.9906E-04	167.62
11	6	11	-8	36433.2742	...	...	0.3884E-06	...	...
10	10	9	0	36781.7389	36781.7720	0.033	0.2181E-04	0.2729E-04	25.14
11	4	10	-8	36851.8353	36851.7822	-0.053	0.6110E-04	0.1093E-03	78.90

				$\nu_{j'\tau'\to j\tau}$ (GHz)			$A_{j'\tau'\to j\tau}$ (s^{-1})		
j'	τ'	j	τ	...	HITRAN	$\Delta\nu$ (GHz)	..	HITRAN	ecart(%)
9	8	8	-4	37250.9597	...	...	0.3724E-06	...	...
11	8	10	0	37417.8635	37417.7538	-0.110	0.1492E-03	0.8042E-04	-46.10
11	8	11	-6	38306.3466	...	...	0.6129E-06	...	...
12	8	11	-2	38402.6403	...	...	0.5919E-03	...	...
11	6	10	-6	39046.4641	39046.5322	0.068	0.2597E-04	0.2629E-04	1.24
13	2	13	-12	39606.7157	...	...	0.3109E-06	...	...
10	6	9	-8	39994.5400	...	...	0.3310E-06	...	...
13	2	12	-10	40567.7236	40567.5155	-0.208	0.1686E-03	0.2257E-03	33.83
13	0	12	-12	41048.6326	41048.5076	-0.125	0.3349E-04	0.9278E-04	177.04
10	8	9	-6	41697.1578	...	...	0.4669E-06	...	...
11	8	10	-4	43010.6922	...	...	0.4772E-05	...	...
12	6	12	-12	44214.7127	...	...	0.1648E-06	...	...
10	10	9	-4	44538.8655	...	...	0.2312E-06	...	...
12	4	11	-10	44561.6146	...	...	0.1141E-05	...	...
12	8	12	-10	44733.3725	...	...	0.6888E-06	...	...
12	6	11	-8	45195.2880	...	...	0.6867E-05	...	...
12	8	11	-6	47118.0817	...	...	0.1203E-04	...	...
11	6	10	-10	48742.8458	...	...	0.1099E-06	...	...
11	8	10	-8	50359.5373	...	...	0.3362E-06	...	...
12	8	11	-10	58149.0010	...	...	0.1519E-06	...	...

				$\nu_{j'\tau'\to j\tau}$ (GHz)			$A_{j'\tau'\to j\tau}$ (s^{-1})		
j'	τ'	j	τ	...	HITRAN	$\Delta\nu$ (GHz)	..	HITRAN	ecart(%)
10	-7	9	-3	321.2234	321.2255	0.002	0.5655E-05	0.6118E-05	8.18
4	-3	3	1	380.2018	380.1975	-0.004	0.3011E-04	0.3062E-04	1.71
6	1	5	5	439.1806	439.1510	-0.030	0.2646E-04	0.2782E-04	5.14
7	3	6	5	443.0905	443.0184	-0.072	0.2052E-04	0.2202E-04	7.30
4	-1	3	3	447.9758	448.0012	0.025	0.5298E-04	0.5413E-04	2.18
8	3	7	7	503.6371	503.5683	-0.069	0.2358E-04	0.2598E-04	10.18
1	1	1	-1	556.9364	556.9360	0.000	0.3458E-02	0.3477E-02	0.55
5	1	4	3	620.6795	620.7010	0.022	0.1058E-03	0.1093E-03	3.29
9	5	8	7	645.9472	645.9056	-0.042	0.3996E-04	0.4561E-04	14.13
10	5	9	9	863.7981	863.8400	0.042	0.7786E-04	0.9344E-04	20.01
3	-1	3	-3	1097.3586	1097.3648	0.006	0.1650E-01	0.1652E-01	0.10
3	-1	2	1	1153.1149	1153.1268	0.012	0.2645E-02	0.2671E-02	0.99
11	7	10	9	1155.1175	1155.1739	0.056	0.1518E-03	0.1961E-03	29.16
6	-1	5	3	1158.3152	1158.3240	0.009	0.1352E-02	0.1398E-02	3.38
3	1	3	-1	1162.9105	1162.9116	0.001	0.2283E-01	0.2291E-01	0.34
8	1	7	5	1168.3870	1168.3585	-0.028	0.8676E-03	0.9308E-03	7.28
9	3	8	5	1219.9748	1219.9439	-0.031	0.7979E-03	0.8789E-03	10.15
7	1	6	3	1278.2781	1278.2660	-0.012	0.1456E-02	0.1528E-02	4.93
8	-5	7	-1	1296.4321	1296.4113	-0.021	0.1014E-02	0.1056E-02	4.11
6	-3	5	1	1322.0807	1322.0651	-0.016	0.2247E-02	0.2304E-02	2.56
10	3	9	7	1335.3565	1335.2787	-0.078	0.8598E-03	0.9818E-03	14.19
5	-1	5	-3	1410.5997	1410.6179	0.018	0.4309E-01	0.4285E-01	-0.56
11	5	10	7	1529.3538	1529.2451	-0.109	0.1070E-02	0.1287E-02	20.27
2	1	2	-1	1661.0175	1661.0078	-0.010	0.3058E-01	0.3080E-01	0.73
2	-1	1	-1	1669.9025	1669.9048	0.002	0.5593E-01	0.5617E-01	0.43
3	-3	2	-1	1716.7738	1716.7697	-0.004	0.5043E-01	0.5067E-01	0.47
12	5	11	9	1794.4324	1794.6292	0.197	0.1426E-02	0.1854E-02	30.05
7	-1	7	-3	1797.1425	1797.1589	0.016	0.9152E-01	0.9029E-01	-1.35
5	1	5	-1	1867.7485	1867.7488	0.000	0.8129E-01	0.8123E-01	-0.07
8	-1	7	3	1884.8831	1884.8880	0.005	0.6923E-02	0.7264E-02	4.92
12	-7	11	-3	1903.6541	1903.6430	-0.011	0.2469E-02	0.2672E-02	8.23
5	-1	4	1	1918.4781	1918.4853	0.007	0.1129E-01	0.1147E-01	1.63
10	1	9	5	1930.2066	1930.2158	0.009	0.5118E-02	0.5631E-02	10.03
9	1	8	3	1969.2114	1969.2147	0.003	0.6590E-02	0.7050E-02	6.97
11	3	10	5	2027.3147	2027.2548	-0.060	0.4970E-02	0.5676E-02	14.21
12	3	11	7	2191.4205	2191.2230	-0.198	0.5272E-02	0.6356E-02	20.57
3	3	3	1	2196.3727	2196.3459	-0.027	0.6634E-01	0.6702E-01	1.02
5	-3	5	-5	2221.7571	2221.7504	-0.007	0.7656E-01	0.7606E-01	-0.65
8	-3	7	1	2244.8158	2244.8111	-0.005	0.1420E-01	0.1470E-01	3.54
4	-1	4	-3	2264.1468	2264.1496	0.003	0.8085E-01	0.8088E-01	0.04
9	-1	9	-3	2317.8942	2317.8822	-0.012	0.1854E+00	0.1811E+00	-2.30
7	-3	7	-5	2344.2411	2344.2504	0.009	0.1380E+00	0.1358E+00	-1.57
9	-3	9	-5	2428.2380	2428.2475	0.010	0.1911E+00	0.1858E+00	-2.79
4	1	4	-1	2462.9458	2462.9331	-0.013	0.1227E+00	0.1235E+00	0.64
7	-1	6	1	2567.1772	2567.1772	0.000	0.2522E-01	0.2587E-01	2.60
11	-3	11	-5	2571.8105	2571.7624	-0.048	0.2549E+00	0.2442E+00	-4.21
10	-5	9	-1	2575.0043	2575.0039	0.000	0.1418E-01	0.1485E-01	4.73
10	-1	9	3	2618.2368	2618.2617	0.025	0.2050E-01	0.2190E-01	6.84
4	-3	3	-3	2640.4709	2640.4739	0.003	0.2462E+00	0.2465E+00	0.13

				$\nu_{j'\tau'\to j\tau}$ (GHz)			$A_{j'\tau'\to j\tau}$ (s^{-1})		
j'	τ'	j	τ	...	HITRAN	$\Delta\nu$ (GHz)	..	HITRAN	ecart(%)
7	1	7	-1	2664.5815	2664.5710	-0.011	0.2132E+00	0.2122E+00	-0.49
11	1	10	3	2689.1123	2689.1704	0.058	0.1905E-01	0.2091E-01	9.78
12	1	11	5	2714.1878	2714.1626	-0.025	0.1664E-01	0.1900E-01	14.21
2	1	1	1	2773.9836	2773.9766	-0.007	0.2564E+00	0.2580E+00	0.64
13	3	12	5	2853.4035	2853.1910	-0.212	0.1643E-01	0.1985E-01	20.79
13	-3	13	-5	2864.2702	2864.2544	-0.016	0.3618E+00	0.3409E+00	-5.77
6	-1	6	-3	2880.0205	2880.0255	0.005	0.2173E+00	0.2164E+00	-0.40
5	-3	4	-1	2970.8242	2970.8005	-0.024	0.1560E+00	0.1569E+00	0.58
11	-1	11	-3	2997.5289	2997.5390	0.010	0.3644E+00	0.3521E+00	-3.38
5	-5	4	-3	3013.2139	3013.1997	-0.014	0.3893E+00	0.3893E+00	0.00
5	3	5	1	3043.7860	3043.7665	-0.020	0.2123E+00	0.2146E+00	1.08
10	-3	9	1	3118.9795	3118.9989	0.019	0.4334E-01	0.4542E-01	4.79
9	-1	8	1	3149.8746	3149.8769	0.002	0.4531E-01	0.4714E-01	4.03
4	3	4	1	3165.5470	3165.5331	-0.014	0.1533E+00	0.1559E+00	1.69
6	-3	6	-5	3167.5798	3167.5785	-0.001	0.1752E+00	0.1736E+00	-0.89
6	1	6	-1	3230.1605	3230.1467	-0.014	0.2977E+00	0.2992E+00	0.50
12	-1	11	3	3354.4898	3354.5210	0.031	0.4593E-01	0.5035E-01	9.63
13	1	12	3	3430.3863	3430.4993	0.113	0.4273E-01	0.4873E-01	14.05
8	-1	8	-3	3495.3612	3495.3586	-0.003	0.4255E+00	0.4213E+00	-0.98
9	1	9	-1	3509.4389	3509.4318	-0.007	0.4584E+00	0.4536E+00	-1.04
7	-5	7	-7	3536.6884	3536.6672	-0.021	0.2193E+00	0.2157E+00	-1.62
13	-5	13	-7	3569.8005	3569.6214	-0.179	0.5477E+00	0.5147E+00	-6.03
8	-3	8	-5	3612.9651	3612.9707	0.006	0.3843E+00	0.3778E+00	-1.70
6	-5	5	-5	3654.6061	3654.6036	-0.003	0.7480E+00	0.7457E+00	-0.31
11	-5	11	-7	3674.2034	3674.2278	0.024	0.4976E+00	0.4768E+00	-4.19
9	-5	9	-7	3682.7082	3682.7082	0.000	0.3919E+00	0.3811E+00	-2.74
11	-1	10	1	3718.0841	3718.0956	0.011	0.7450E-01	0.7898E-01	6.01
12	-5	11	-1	3776.0554	3776.0679	0.013	0.6436E-01	0.6789E-01	5.48
4	-1	3	-1	3807.2591	3807.2587	0.000	0.4840E+00	0.4852E+00	0.24
13	-1	13	-3	3809.6083	3809.7865	0.178	0.6816E+00	0.6505E+00	-4.56
7	3	7	1	3855.2939	3855.2817	-0.012	0.4641E+00	0.4686E+00	0.96
12	-3	11	1	3937.1074	3937.0727	-0.035	0.9330E-01	0.9934E-01	6.48
5	5	5	3	3949.2952	3949.3197	0.025	0.2484E+00	0.2546E+00	2.49
6	3	6	1	3953.4806	3953.4821	0.002	0.3977E+00	0.4049E+00	1.82
8	1	8	-1	3971.0156	3970.9976	-0.018	0.5710E+00	0.5720E+00	0.17
3	1	2	-1	3977.0430	3977.0461	0.003	0.3324E+00	0.3339E+00	0.46
7	-3	6	-1	4000.1953	4000.1650	-0.030	0.2563E+00	0.2585E+00	0.87
10	-3	10	-5	4053.4141	4053.4268	0.013	0.6392E+00	0.6223E+00	-2.65
10	-1	10	-3	4118.6423	4118.6344	-0.008	0.7199E+00	0.7074E+00	-1.74
7	-7	6	-5	4166.8661	4166.8514	-0.015	0.1154E+01	0.1147E+01	-0.58
8	-5	8	-7	4240.2012	4240.1914	-0.010	0.3332E+00	0.3262E+00	-2.11
13	-1	12	1	4305.3690	4305.4825	0.114	0.1166E+00	0.1268E+00	8.77
11	1	11	-1	4348.4972	4348.5188	0.022	0.8434E+00	0.8289E+00	-1.72
3	3	3	-3	4456.6419	4456.6223	-0.020	0.8283E-02	0.8467E-02	2.22
12	-3	12	-5	4509.5491	4509.5236	-0.026	0.9532E+00	0.9169E+00	-3.81
3	3	2	1	4512.3982	4512.3843	-0.014	0.1243E+01	0.1255E+01	0.98
7	-5	6	-3	4535.9747	4535.9401	-0.035	0.9412E+00	0.9403E+00	-0.10
10	-5	10	-7	4571.6751	4571.6606	-0.015	0.6640E+00	0.6428E+00	-3.19
6	-3	5	-3	4600.4289	4600.4318	0.003	0.9379E+00	0.9366E+00	-0.14
9	3	9	1	4619.3851	4619.3716	-0.013	0.8302E+00	0.8362E+00	0.72

				$\nu_{j'\tau'\to j\tau}$ (GHz)			$A_{j'\tau'\to j\tau}$ (s^{-1})		
j'	τ'	j	τ	...	HITRAN	$\Delta\nu$ (GHz)	..	HITRAN	ecart(%)
10	1	10	-1	4684.3975	4684.3820	-0.016	0.9513E+00	0.9483E+00	-0.32
7	5	7	3	4687.5118	4687.5271	0.015	0.5859E+00	0.6016E+00	2.68
8	3	8	1	4690.1021	4690.0941	-0.008	0.7467E+00	0.7599E+00	1.77
6	5	6	3	4690.4815	4690.5293	0.048	0.3568E+00	0.3693E+00	3.51
8	-7	7	-7	4734.3029	4734.2963	-0.007	0.1746E+01	0.1730E+01	-0.94
12	-1	12	-3	4749.5334	4749.5391	0.006	0.1114E+01	0.1084E+01	-2.68
9	-7	9	-9	4764.0510	4764.0390	-0.012	0.4281E+00	0.4160E+00	-2.83
9	-3	8	-1	4802.9960	4802.9923	-0.004	0.3267E+00	0.3313E+00	1.41
12	-5	12	-7	4869.9303	4869.9639	0.034	0.9974E+00	0.9528E+00	-4.47
11	-7	11	-9	4971.0734	4971.0529	-0.021	0.7954E+00	0.7627E+00	-4.11
13	-7	13	-9	5031.5892	5031.6758	0.087	0.1057E+01	0.9964E+00	-5.76
4	1	3	1	5107.2944	5107.2801	-0.014	0.1375E+01	0.1384E+01	0.68
13	1	13	-1	5142.2778	5142.2211	-0.057	0.1369E+01	0.1332E+01	-2.69
9	-9	8	-7	5276.5263	5276.5183	-0.008	0.2473E+01	0.2439E+01	-1.38
11	3	11	1	5332.1510	5332.0908	-0.060	0.1308E+01	0.1310E+01	0.19
7	7	7	5	5354.8519	5354.8843	0.032	0.4656E+00	0.4872E+00	4.64
12	1	12	-1	5366.3217	5366.2656	-0.056	0.1440E+01	0.1425E+01	-1.07
8	5	8	3	5368.6216	5368.6423	0.021	0.7887E+00	0.8178E+00	3.69
10	-7	10	-9	5368.8062	5368.8066	0.000	0.5581E+00	0.5384E+00	-3.53
9	5	9	3	5372.4277	5372.4279	0.000	0.1022E+01	0.1049E+01	2.67
10	3	10	1	5377.4690	5377.4439	-0.025	0.1200E+01	0.1218E+01	1.53
11	-3	10	-1	5404.9527	5404.9385	-0.014	0.3740E+00	0.3830E+00	2.40
8	-5	7	-5	5437.8157	5437.8205	0.005	0.1885E+01	0.1874E+01	-0.61
5	1	5	-5	5500.1053	5500.1171	0.012	0.3685E-01	0.3763E-01	2.13
12	-7	12	-9	5628.8569	5628.7757	-0.081	0.1065E+01	0.1014E+01	-4.82
9	-7	8	-5	5800.3762	5800.3659	-0.010	0.2446E+01	0.2425E+01	-0.85
10	-9	9	-9	5827.4143	5827.4137	-0.001	0.3392E+01	0.3328E+01	-1.88
13	-3	12	-1	5862.0824	5861.9616	-0.121	0.4152E+00	0.4322E+00	4.09
9	-5	8	-3	5870.1192	5870.1034	-0.016	0.1477E+01	0.1475E+01	-0.15
11	-9	11	-11	5928.0173	5928.0327	0.015	0.6921E+00	0.6620E+00	-4.35
8	7	8	5	5946.4554	5946.4662	0.011	0.5687E+00	0.6024E+00	5.93
9	7	9	5	5972.3191	5972.3810	0.062	0.9854E+00	0.1032E+01	4.73
13	3	13	1	5993.5898	5993.4689	-0.121	0.1888E+01	0.1874E+01	-0.73
10	5	10	3	5993.9485	5994.0064	0.058	0.1303E+01	0.1350E+01	3.57
11	5	11	3	6006.6237	6006.6239	0.000	0.1551E+01	0.1586E+01	2.28
12	3	12	1	6017.2606	6017.2043	-0.056	0.1750E+01	0.1765E+01	0.85
6	-1	5	-1	6069.8497	6069.8393	-0.010	0.1693E+01	0.1692E+01	-0.06
4	3	3	3	6076.4687	6076.4673	-0.001	0.3385E+01	0.3433E+01	1.43
13	-9	13	-11	6133.0969	6132.9794	-0.117	0.1289E+01	0.1214E+01	-5.85
5	1	4	-1	6249.1724	6249.1672	-0.005	0.1641E+01	0.1645E+01	0.27
5	3	5	-3	6322.1341	6322.1332	-0.001	0.2729E-01	0.2832E-01	3.77
11	-11	10	-9	6372.3859	6372.3911	0.005	0.4499E+01	0.4391E+01	-2.40
10	-7	9	-7	6432.1695	6432.1813	0.012	0.3550E+01	0.3504E+01	-1.31
9	9	9	7	6465.5068	6465.4451	-0.062	0.6604E+00	0.7096E+00	7.46
12	-9	12	-11	6502.5703	6502.5989	0.029	0.8472E+00	0.8031E+00	-5.21
10	7	10	5	6504.5846	6504.6336	0.049	0.1167E+01	0.1238E+01	6.12
11	7	11	5	6540.0279	6540.1439	0.116	0.1569E+01	0.1641E+01	4.62
12	5	12	3	6570.5726	6570.7773	0.205	0.1896E+01	0.1954E+01	3.08
5	-1	4	-3	6645.5707	6645.5680	-0.003	0.4157E+00	0.4153E+00	-0.10
8	-3	7	-3	6706.5397	6706.5409	0.001	0.2317E+01	0.2302E+01	-0.65

				$\nu_{j'\tau'\to j\tau}$ (GHz)			$A_{j'\tau'\to j\tau}$ (s^{-1})		
j'	τ'	j	τ	...	HITRAN	$\Delta\nu$ (GHz)	..	HITRAN	ecart(%)
7	1	7	-5	6805.9651	6805.9802	0.015	0.1081E+00	0.1113E+00	2.97
5	3	4	1	6830.0125	6830.0006	-0.012	0.3765E+01	0.3802E+01	0.99
10	9	10	7	6914.2642	6914.2151	-0.049	0.7364E+00	0.8045E+00	9.25
12	-11	11	-11	6917.3314	6917.3442	0.013	0.5823E+01	0.5648E+01	-3.01
11	-9	10	-7	6931.5970	6931.6172	0.020	0.4634E+01	0.4552E+01	-1.76
11	-5	10	-3	6951.7846	6951.8105	0.026	0.1785E+01	0.1785E+01	-0.02
11	9	11	7	6967.5607	6967.3711	-0.190	0.1324E+01	0.1424E+01	7.57
12	7	12	5	7017.3023	7017.3831	0.081	0.1806E+01	0.1911E+01	5.79
13	-11	13	-13	7064.2774	7064.3246	0.047	0.1015E+01	0.9522E+00	-6.16
10	-5	9	-5	7321.1364	7321.1336	-0.003	0.3659E+01	0.3618E+01	-1.13
11	-7	10	-5	7330.9952	7331.0095	0.014	0.3952E+01	0.3907E+01	-1.13
4	1	3	-3	7367.5635	7367.5566	-0.007	0.9034E-01	0.9135E-01	1.12
6	1	5	1	7432.2617	7432.2372	-0.025	0.3992E+01	0.4011E+01	0.49
13	-13	12	-11	7459.4883	7459.5071	0.019	0.7374E+01	0.7107E+01	-3.62
12	-9	11	-9	7491.8844	7491.9104	0.026	0.6060E+01	0.5920E+01	-2.31
5	5	4	3	7613.7607	7613.7872	0.027	0.7057E+01	0.7201E+01	2.04
7	-1	7	-7	7678.0720	7678.0764	0.004	0.3825E-01	0.3959E-01	3.51
13	-5	12	-3	7747.3456	7747.2462	-0.099	0.1833E+01	0.1841E+01	0.44
4	3	4	-3	7892.6396	7892.6157	-0.024	0.2466E-02	0.2628E-02	6.57
13	-11	12	-9	8021.1954	8021.2328	0.037	0.7644E+01	0.7424E+01	-2.88
12	-7	11	-7	8149.6680	8149.6333	-0.035	0.5993E+01	0.5882E+01	-1.85
9	1	9	-5	8255.5710	8255.5615	-0.010	0.1870E+00	0.1946E+00	4.06
7	3	7	-3	8317.0178	8317.0115	-0.006	0.5026E-01	0.5337E-01	6.18
6	3	5	3	8341.9563	8341.9528	-0.004	0.7615E+01	0.7729E+01	1.50
8	-1	7	-1	8404.7585	8404.7406	-0.018	0.4259E+01	0.4238E+01	-0.49
9	-1	9	-7	8428.8404	8428.8379	-0.002	0.1414E+00	0.1464E+00	3.52
7	1	6	-1	8461.9192	8461.8948	-0.024	0.4514E+01	0.4515E+01	0.03
13	-9	12	-7	8525.4353	8525.4364	0.001	0.7259E+01	0.7099E+01	-2.21
7	-1	6	-3	8677.3583	8677.3493	-0.009	0.1778E+01	0.1768E+01	-0.55
13	-7	12	-5	8687.0943	8687.1484	0.054	0.5221E+01	0.5149E+01	-1.37
5	5	5	-1	8860.8296	8860.8350	0.005	0.4186E-02	0.4556E-02	8.83
10	-3	9	-3	8946.3126	8946.3129	0.000	0.4752E+01	0.4691E+01	-1.28
6	5	5	5	9083.1427	9083.1624	0.020	0.1245E+02	0.1279E+02	2.75
7	3	6	1	9087.0526	9087.0298	-0.023	0.8267E+01	0.8341E+01	0.90
11	-1	11	-7	9243.5428	9243.5292	-0.014	0.3047E+00	0.3154E+00	3.53
6	1	6	-5	9277.7608	9277.7506	-0.010	0.1283E-01	0.1383E-01	7.81
12	-5	11	-5	9345.3948	9345.3693	-0.025	0.6236E+01	0.6121E+01	-1.85
4	3	3	-1	9435.7519	9435.7248	-0.027	0.1649E-01	0.1703E-01	3.25
6	-1	5	-5	9702.2065	9702.2076	0.001	0.3490E+00	0.3504E+00	0.40
8	1	7	1	9711.1926	9711.1673	-0.025	0.8661E+01	0.8687E+01	0.30
7	5	6	3	9821.0837	9821.0748	-0.009	0.1328E+02	0.1355E+02	2.06
11	1	11	-5	9917.8366	9917.8202	-0.016	0.2466E+00	0.2606E+00	5.68
7	-3	6	-5	10047.7956	10047.7690	-0.027	0.5106E+00	0.5072E+00	-0.67
6	3	6	-3	10063.6616	10063.6542	-0.007	0.1192E-01	0.1319E-01	10.63
13	-1	13	-7	10243.6790	10243.6624	-0.017	0.4793E+00	0.4954E+00	3.36
9	3	9	-3	10446.7181	10446.6856	-0.033	0.7369E-01	0.8074E-01	9.56
7	7	6	5	10485.4542	10485.4297	-0.024	0.1967E+02	0.2036E+02	3.51
8	3	7	3	10546.0008	10545.9796	-0.021	0.1418E+02	0.1438E+02	1.43
9	-1	8	-3	10616.2514	10616.2331	-0.018	0.4736E+01	0.4687E+01	-1.03
9	1	8	-1	10630.3291	10630.3063	-0.023	0.9448E+01	0.9418E+01	-0.32

				$\nu_{j'\tau'\to j\tau}$ (GHz)			$A_{j'\tau'\to j\tau}$ (s^{-1})		
j'	τ'	j	τ	...	HITRAN	$\Delta\nu$ (GHz)	..	HITRAN	ecart(%)
6	1	5	-3	10710.6099	10710.6039	-0.006	0.2611E+00	0.2656E+00	1.73
10	-1	9	-1	10747.0607	10747.0651	0.004	0.8903E+01	0.8818E+01	-0.96
9	-3	9	-9	10874.9972	10874.9948	-0.002	0.2858E-01	0.3089E-01	8.10
8	1	8	-5	11079.3420	11079.3269	-0.015	0.4087E-01	0.4545E-01	11.19
7	5	7	-1	11207.3871	11207.3797	-0.007	0.1299E-01	0.1480E-01	13.93
11	-3	11	-9	11217.0873	11217.0431	-0.044	0.1127E+00	0.1209E+00	7.29
8	5	7	5	11227.1107	11227.0949	-0.016	0.2080E+02	0.2138E+02	2.78
9	3	8	1	11278.6985	11278.6803	-0.018	0.1514E+02	0.1525E+02	0.73
12	-3	11	-3	11283.1335	11283.1305	-0.003	0.8854E+01	0.8678E+01	-1.98
8	-1	8	-7	11348.5275	11348.5208	-0.007	0.2113E-01	0.2343E-01	10.90
13	-3	13	-9	11465.6599	11465.5517	-0.108	0.2801E+00	0.2959E+00	5.64
5	3	4	-3	11557.1051	11557.0833	-0.022	0.2559E-01	0.2661E-01	3.98
13	1	13	-5	11816.1563	11816.2621	0.106	0.2812E+00	0.3018E+00	7.34
8	7	7	7	11818.7141	11818.6768	-0.037	0.2873E+02	0.2999E+02	4.37
6	5	6	-1	11874.1226	11874.1581	0.036	0.3274E-02	0.3829E-02	16.96
9	-3	8	-5	11911.3223	11911.3217	-0.001	0.1862E+01	0.1839E+01	-1.24
10	1	9	1	11922.0194	11922.0153	-0.004	0.1580E+02	0.1579E+02	-0.03
9	5	8	3	11961.0242	11961.0141	-0.010	0.2206E+02	0.2250E+02	1.99
8	3	8	-3	12156.4789	12156.4503	-0.029	0.2845E-01	0.3288E-01	15.57
5	5	5	-5	12493.1864	12493.2033	0.017	0.2296E-03	0.2723E-03	18.59
11	-1	10	-3	12521.1240	12521.1119	-0.012	0.9911E+01	0.9754E+01	-1.59
8	-1	7	-5	12546.1421	12546.1499	0.008	0.1028E+01	0.1034E+01	0.54
9	7	8	5	12564.7217	12564.7529	0.031	0.3022E+02	0.3128E+02	3.49
8	-3	7	-7	12587.4693	12587.4584	-0.011	0.6078E+00	0.6065E+00	-0.22
11	3	11	-3	12678.1771	12678.1486	-0.028	0.9753E-01	0.1106E+00	13.41
10	3	9	3	12680.1033	12680.0876	-0.016	0.2335E+02	0.2364E+02	1.26
10	-1	10	-7	12743.7316	12743.7217	-0.010	0.6779E-01	0.7708E-01	13.70
11	1	10	-1	12750.9788	12750.9963	0.017	0.1684E+02	0.1672E+02	-0.70
10	1	10	-5	12856.4540	12856.4432	-0.011	0.7955E-01	0.9149E-01	15.01
12	-1	11	-1	13035.1380	13035.1306	-0.007	0.1627E+02	0.1604E+02	-1.42
9	9	8	7	13083.7732	13083.7317	-0.041	0.3959E+02	0.4166E+02	5.23
5	5	4	-1	13242.2535	13242.2534	0.000	0.1290E-01	0.1386E-01	7.44
6	3	5	-1	13253.4908	13253.4681	-0.023	0.6147E-01	0.6475E-01	5.34
10	5	9	5	13301.6241	13301.6661	0.042	0.3186E+02	0.3272E+02	2.69
11	3	10	1	13398.7323	13398.7051	-0.027	0.2466E+02	0.2477E+02	0.45
9	5	9	-1	13501.2517	13501.2313	-0.020	0.2634E-01	0.3155E-01	19.77
11	-3	10	-5	13577.0091	13576.9997	-0.009	0.4567E+01	0.4477E+01	-1.96
9	-5	8	-7	13723.2856	13723.2655	-0.020	0.7062E+00	0.7003E+00	-0.83
10	7	9	7	13833.8895	13833.9187	0.029	0.4149E+02	0.4325E+02	4.24
7	7	7	1	13897.6575	13897.6930	0.036	0.2818E-02	0.3512E-02	24.65
10	-3	10	-9	13993.8954	13993.8940	-0.001	0.2344E-01	0.2751E-01	17.35
11	5	10	3	14027.8869	14027.8852	-0.002	0.3358E+02	0.3419E+02	1.82
8	5	8	-1	14029.7393	14029.7339	-0.005	0.1083E-01	0.1337E-01	23.50
12	1	11	1	14052.9625	14052.8774	-0.085	0.2566E+02	0.2558E+02	-0.30
12	-1	12	-7	14129.0128	14129.0265	0.014	0.1336E+00	0.1549E+00	15.99
8	1	7	-3	14172.9166	14172.8971	-0.019	0.4609E+00	0.4738E+00	2.81
10	3	10	-3	14180.5089	14180.4603	-0.049	0.4995E-01	0.6015E-01	20.41
7	3	7	-7	14197.9474	14197.9290	-0.018	0.1706E-02	0.2104E-02	23.34
10	9	9	9	14282.6468	14282.6887	0.042	0.5214E+02	0.5530E+02	6.06
13	-1	12	-3	14421.2241	14421.2872	0.063	0.1773E+02	0.1736E+02	-2.08

				$\nu_{j'\tau'\to j\tau}$ (GHz)			$A_{j'\tau'\to j\tau}$ (s^{-1})		
j'	τ'	j	τ	...	HITRAN	$\Delta\nu$ (GHz)	..	HITRAN	ecart(%)
7	1	6	-5	14509.5196	14509.4988	-0.021	0.6511E-01	0.6787E-01	4.24
11	-5	11	-11	14573.2941	14573.3133	0.019	0.2374E-01	0.2802E-01	18.03
11	7	10	5	14573.9662	14574.0226	0.056	0.4356E+02	0.4500E+02	3.31
12	1	12	-5	14625.4043	14625.3282	-0.076	0.1228E+00	0.1446E+00	17.73
13	-5	13	-11	14734.4865	14734.2766	-0.210	0.8776E-01	0.1018E+00	16.00
12	3	11	3	14738.0721	14737.9908	-0.081	0.3529E+02	0.3563E+02	0.97
13	1	12	-1	14813.9685	14813.9692	0.001	0.2696E+02	0.2668E+02	-1.03
13	3	13	-3	14945.4760	14945.4765	0.001	0.1247E+00	0.1436E+00	15.17
12	-3	12	-9	15008.3363	15008.2632	-0.073	0.7871E-01	0.9376E-01	19.12
11	9	10	7	15036.9424	15036.7602	-0.182	0.5452E+02	0.5723E+02	4.97
10	-3	9	-7	15057.2588	15057.2686	0.010	0.1908E+01	0.1902E+01	-0.33
13	-3	12	-5	15121.1650	15121.0242	-0.141	0.9369E+01	0.9120E+01	-2.66
7	3	6	-3	15197.2336	15197.2019	-0.032	0.1030E+00	0.1094E+00	6.23
12	5	11	5	15302.0210	15302.1442	0.123	0.4572E+02	0.4681E+02	2.39
7	5	7	-5	15348.7707	15348.7890	0.018	0.9880E-03	0.1288E-02	30.36
13	3	12	1	15441.2367	15441.1726	-0.064	0.3698E+02	0.3705E+02	0.20
10	-1	9	-5	15493.1929	15493.1948	0.002	0.1793E+01	0.1810E+01	0.93
11	-5	10	-7	15576.8738	15576.8978	0.024	0.2268E+01	0.2235E+01	-1.47
11	5	11	-1	15687.2718	15687.2335	-0.038	0.4387E-01	0.5413E-01	23.38
10	-5	9	-9	15767.8957	15767.8809	-0.015	0.8466E+00	0.8423E+00	-0.51
12	7	11	7	15779.2954	15779.3835	0.088	0.5706E+02	0.5931E+02	3.94
9	7	9	1	15964.1320	15964.1805	0.048	0.9153E-02	0.1191E-01	30.12
8	7	8	1	16005.1791	16005.2026	0.023	0.2368E-02	0.3148E-02	32.94
10	5	10	-1	16055.8151	16055.8323	0.017	0.2236E-01	0.2858E-01	27.81
6	5	5	1	16076.2238	16076.2486	0.025	0.1510E-01	0.1688E-01	11.78
12	3	12	-3	16133.1157	16133.0089	-0.107	0.7523E-01	0.9176E-01	21.97
9	3	9	-7	16557.6643	16557.6413	-0.023	0.5268E-02	0.7042E-02	33.67
9	1	9	-9	16702.3303	16702.3087	-0.022	0.2788E-02	0.3731E-02	33.82
6	3	5	-5	16885.8476	16885.8364	-0.011	0.2584E-02	0.2915E-02	12.80
12	-5	12	-11	17001.3575	17001.3385	-0.019	0.2213E-01	0.2857E-01	29.11
7	5	6	-1	17004.7249	17004.7036	-0.021	0.5412E-01	0.6002E-01	10.90
8	3	7	-1	17065.8762	17065.8323	-0.044	0.1428E+00	0.1545E+00	8.20
13	-5	12	-7	17126.8250	17126.7337	-0.091	0.4910E+01	0.4797E+01	-2.31
11	-7	10	-9	17271.4766	17271.4766	0.000	0.9560E+00	0.9493E+00	-0.70
12	-3	11	-7	17529.1474	17529.1207	-0.027	0.3714E+01	0.3705E+01	-0.25
9	1	8	-5	17738.6554	17738.6356	-0.020	0.2458E+00	0.2606E+00	6.02
10	1	9	-3	17749.3524	17749.3292	-0.023	0.6671E+00	0.6977E+00	4.59
9	9	9	3	17810.2537	17810.2540	0.000	0.2009E-02	0.2721E-02	35.46
10	7	10	1	17876.0021	17876.0839	0.082	0.7872E-02	0.1035E-01	31.48
11	7	11	1	17878.8025	17878.8586	0.056	0.1945E-01	0.2472E-01	27.10
6	5	6	-5	17921.7229	17921.7621	0.039	0.1469E-04	0.2202E-04	49.93
12	5	12	-1	17954.1549	17954.2471	0.092	0.3872E-01	0.4759E-01	22.91
12	-5	11	-9	17990.6716	17990.6500	-0.022	0.2659E+01	0.2641E+01	-0.66
13	-7	13	-13	18228.9635	18228.9798	0.016	0.2091E-01	0.2828E-01	35.25
9	5	9	-5	18247.3839	18247.3610	-0.023	0.1718E-02	0.2491E-02	44.96
7	7	7	-3	18359.3815	18359.4229	0.041	0.5206E-04	0.7907E-04	51.89
9	-1	8	-7	18469.4177	18469.3953	-0.022	0.5857E-01	0.6253E-01	6.76
11	1	11	-9	18563.1134	18563.1009	-0.013	0.9340E-02	0.1330E-01	42.40
12	-1	11	-5	18604.4774	18604.4320	-0.045	0.2381E+01	0.2424E+01	1.82
9	3	8	-3	18745.0754	18745.0365	-0.039	0.2406E+00	0.2622E+00	8.96

				$\nu_{j'\tau'\to j\tau}$ (GHz)			$A_{j'\tau'\to j\tau}$ (s^{-1})		
j'	τ'	j	τ	...	HITRAN	$\Delta\nu$ (GHz)	..	HITRAN	ecart(%)
11	3	11	-7	18924.1910	18924.1388	-0.052	0.8975E-02	0.1283E-01	42.95
12	-7	11	-11	19048.7586	19048.7188	-0.040	0.1090E+01	0.1086E+01	-0.36
7	7	6	1	19129.4163	19129.4412	0.025	0.1602E-01	0.1884E-01	17.63
13	-7	12	-9	19185.8815	19185.8880	0.006	0.2953E+01	0.2920E+01	-1.12
6	5	5	-3	19354.5720	19354.6153	0.043	0.3408E-03	0.4171E-03	22.40
10	9	10	3	19412.7972	19412.8551	0.058	0.1826E-02	0.2271E-02	24.36
11	9	11	3	19514.2123	19514.1389	-0.073	0.7304E-02	0.8658E-02	18.54
12	7	12	1	19605.1355	19605.3647	0.229	0.1840E-01	0.2073E-01	12.66
8	5	7	1	19769.9163	19769.9036	-0.013	0.5667E-01	0.6551E-01	15.60
8	3	8	-7	20009.6452	20009.6124	-0.033	0.1206E-03	0.2004E-03	66.21
8	1	7	-7	20053.8461	20053.8146	-0.031	0.9723E-02	0.1120E-01	15.19
11	-1	11	-11	20142.6335	20142.6148	-0.019	0.1939E-02	0.3064E-02	58.02
13	1	13	-9	20417.5460	20417.5593	0.013	0.1824E-01	0.2645E-01	45.00
9	5	8	-1	20622.1419	20622.1058	-0.036	0.1326E+00	0.1516E+00	14.34
13	-9	12	-11	20656.8626	20656.8111	-0.052	0.1213E+01	0.1212E+01	-0.09
10	3	9	-1	20808.9273	20808.8910	-0.036	0.2676E+00	0.2980E+00	11.36
11	1	10	-5	20923.0353	20923.0575	0.022	0.5461E+00	0.5908E+00	8.19
8	5	8	-5	21138.0657	21138.0633	-0.002	0.7087E-04	0.1265E-03	78.51
11	-1	10	-7	21146.2132	21146.1993	-0.014	0.2772E+00	0.2998E+00	8.14
8	3	7	-5	21207.2598	21207.2415	-0.018	0.8649E-02	0.1040E-01	20.25
11	5	11	-5	21256.6112	21256.5349	-0.076	0.1971E-02	0.3008E-02	52.58
13	3	13	-7	21379.5467	21379.3524	-0.194	0.1140E-01	0.1597E-01	40.09
12	1	11	-3	21398.9886	21398.9351	-0.053	0.8893E+00	0.9506E+00	6.89
13	-1	13	-11	21408.3651	21408.3175	-0.048	0.8318E-02	0.1337E-01	60.74
9	7	9	-3	21791.4650	21791.4945	0.029	0.1084E-03	0.1853E-03	70.88
8	7	7	3	21861.0778	21861.0882	0.010	0.1663E-01	0.2025E-01	21.73
11	3	10	-3	22201.7721	22201.7215	-0.051	0.4356E+00	0.4865E+00	11.69
9	7	8	1	22623.4454	22623.4892	0.044	0.5762E-01	0.6889E-01	19.56
10	1	10	-9	22796.9353	22796.9103	-0.025	0.2110E-03	0.4208E-03	99.44
10	3	10	-7	22805.5981	22805.5476	-0.051	0.3576E-03	0.6807E-03	90.33
7	5	6	-5	23052.3252	23052.3075	-0.018	0.1931E-03	0.2625E-03	35.96
10	5	9	1	23293.4369	23293.4656	0.029	0.1332E+00	0.1563E+00	17.34
8	7	8	-3	23471.5559	23471.5588	0.003	0.7377E-05	0.1484E-04	101.17
11	-3	10	-9	23517.4905	23517.4669	-0.024	0.3070E-01	0.3530E-01	14.98
13	-1	12	-7	23800.7035	23800.7746	0.071	0.7267E+00	0.7962E+00	9.57
10	1	9	-7	23860.2986	23860.2850	-0.014	0.3269E-01	0.3980E-01	21.74
10	-1	9	-9	23939.9521	23939.9421	-0.010	0.1416E-01	0.1725E-01	21.86
13	1	12	-5	24073.0511	24073.0334	-0.018	0.9388E+00	0.1048E+01	11.63
11	5	10	-1	24089.7535	24089.7144	-0.039	0.2550E+00	0.2937E+00	15.18
10	5	10	-5	24227.8715	24227.8951	0.024	0.1489E-03	0.3375E-03	126.67
8	5	7	-3	24231.6403	24231.6332	-0.007	0.9146E-03	0.1257E-02	37.44
7	7	7	-7	24240.3110	24240.3386	0.028	0.3781E-06	0.6203E-06	64.04
9	9	8	3	24398.8502	24398.8403	-0.010	0.1756E-01	0.2131E-01	21.34
12	3	11	-1	24418.7202	24418.6063	-0.114	0.4445E+00	0.5057E+00	13.77
13	-3	13	-13	24663.0341	24662.8586	-0.176	0.6235E-03	0.1493E-02	139.44
12	1	12	-9	25124.1914	25124.0692	-0.122	0.6512E-03	0.1425E-02	118.83
10	7	9	3	25178.6364	25178.7282	0.092	0.6013E-01	0.7144E-01	18.81
11	7	11	-3	25224.8286	25224.9146	0.086	0.1696E-03	0.2488E-03	46.67
7	7	6	-3	25239.5973	25239.6116	0.014	0.4462E-04	0.7594E-04	70.17
12	3	12	-7	25512.5951	25512.5010	-0.094	0.6710E-03	0.1248E-02	85.99

				$\nu_{j'\tau'\to j\tau}$ (GHz)			$A_{j'\tau'\to j\tau}$ (s^{-1})		
j'	τ'	j	τ	...	HITRAN	$\Delta\nu$ (GHz)	..	HITRAN	ecart(%)
10	3	9	-5	25555.0595	25555.0211	-0.038	0.1453E-01	0.1859E-01	27.95
13	3	12	-3	25557.0918	25556.9761	-0.116	0.6894E+00	0.7869E+00	14.15
13	-3	12	-9	25619.9521	25619.7646	-0.187	0.1741E+00	0.2051E+00	17.81
9	9	9	-1	25939.0777	25939.0571	-0.021	0.4200E-05	0.1235E-04	194.08
11	7	10	1	25945.3838	25945.4705	0.087	0.1371E+00	0.1587E+00	15.74
12	-1	12	-11	26260.4401	26260.3986	-0.041	0.1642E-03	0.4359E-03	165.53
9	3	8	-7	26598.2417	26598.1967	-0.045	0.7627E-03	0.1049E-02	37.55
12	5	11	1	26640.7956	26640.8631	0.068	0.2601E+00	0.2956E+00	13.66
10	7	10	-3	26679.0420	26679.1004	0.058	0.2556E-04	0.5083E-04	98.90
9	5	9	-9	26694.1431	26694.1069	-0.036	0.3062E-05	0.1137E-04	271.38
10	9	9	5	26720.4728	26720.5231	0.050	0.1994E-01	0.2217E-01	11.17
12	5	12	-5	27213.2374	27213.3123	0.075	0.3005E-03	0.4148E-03	38.02
12	-1	11	-9	27249.7542	27249.7098	-0.044	0.5306E-01	0.6849E-01	29.09
11	9	10	3	27535.4755	27535.4000	-0.075	0.6795E-01	0.7377E-01	8.57
12	1	11	-7	27645.0025	27644.9244	-0.078	0.6152E-01	0.7941E-01	29.08
9	5	8	-5	27730.4682	27730.4336	-0.035	0.7338E-03	0.1155E-02	57.41
9	7	9	-7	27902.4112	27902.4494	0.038	0.1509E-05	0.9026E-05	497.99
12	7	11	3	28325.9470	28326.1521	0.205	0.1539E+00	0.1597E+00	3.77
8	7	7	-1	28380.9532	28380.9401	-0.013	0.3545E-04	0.4524E-04	27.63
12	-3	11	-11	28428.2381	28428.2078	-0.030	0.1314E-01	0.1824E-01	38.76
10	5	9	-3	29120.7700	29120.7820	0.012	0.1452E-02	0.2227E-02	53.39
11	9	11	-1	29194.8604	...	...	0.2631E-04	...	...
13	-5	12	-11	29258.2522	29258.1082	-0.144	0.1563E-01	0.2135E-01	36.57
10	9	10	-1	29474.6638	...	...	0.3361E-05	...	...
12	7	12	-3	29720.9906	...	...	0.1128E-03	...	...
11	3	11	-11	29823.2816	29823.2272	-0.054	0.4219E-05	0.1495E-04	254.32
11	5	11	-9	29901.8880	29901.8175	-0.070	0.9569E-05	0.3431E-04	258.54
12	3	11	-5	29988.0596	29987.9080	-0.152	0.1748E-01	0.2335E-01	33.62
9	7	8	-3	30089.8222	30089.8443	0.022	0.1734E-03	0.3329E-03	91.99
8	5	7	-7	30112.5698	30112.5503	-0.019	0.6845E-05	0.1344E-04	96.34
11	3	10	-7	30826.8613	30826.8100	-0.051	0.2553E-02	0.4065E-02	59.23
11	1	10	-9	30863.5166	30863.5262	0.010	0.1063E-02	0.1814E-02	70.60
11	7	11	-7	31470.8425	...	...	0.5667E-05	...	...
11	5	10	-5	32261.8099	32261.7738	-0.036	0.1582E-02	0.2514E-02	58.90
8	7	7	-5	32522.3368	32522.3492	0.012	0.9702E-06	0.2929E-06	-69.81
13	3	13	-11	32544.2327	...	...	0.2408E-04	...	...
9	9	8	-1	33059.9679	33059.9314	-0.037	0.1818E-04	0.3236E-04	77.99
10	7	9	-1	33307.4604	33307.5309	0.070	0.1386E-03	0.1590E-03	14.76
13	1	13	-13	33614.9203	...	...	0.2000E-05	...	...
12	5	11	-3	33986.8218	33986.9208	0.099	0.2239E-02	0.2504E-02	11.83
10	3	9	-9	34001.8187	34001.7681	-0.051	0.2861E-04	0.7349E-04	156.88
13	1	12	-9	34571.8383	34571.7752	-0.063	0.4024E-02	0.6703E-02	66.60
11	7	10	-3	34748.4237	34748.4872	0.064	0.4821E-03	0.5189E-03	7.63
11	9	11	-5	34764.1998	...	...	0.1494E-05	...	...
13	3	12	-7	34936.5712	34936.4628	-0.108	0.5465E-02	0.8050E-02	47.29
10	5	9	-7	35231.7162	35231.7374	0.021	0.2566E-04	0.5751E-04	124.16
13	-1	12	-11	35932.1308	35932.1491	0.018	0.6822E-03	0.1380E-02	102.30
10	9	9	1	36712.2856	36712.3224	0.037	0.2186E-04	0.1207E-04	-44.78
11	9	10	-1	37597.3421	37597.2279	-0.114	0.1483E-03	0.5475E-04	-63.07
12	5	12	-9	37712.0246	...	...	0.1534E-05	...	...

				$\nu_{j'\tau'\to j\tau}$ (GHz)			$A_{j'\tau'\to j\tau}$ (s^{-1})		
j'	τ'	j	τ	...	HITRAN	$\Delta\nu$ (GHz)	..	HITRAN	ecart(%)
9	7	8	-7	37942.9886	...	...	0.1200E-06	...	...
12	7	11	-1	38006.5951	38006.7636	0.168	0.6031E-03	0.3337E-03	-44.66
10	7	9	-5	38053.5925	...	...	0.4556E-05	...	...
12	1	11	-11	38544.0932	38544.0126	-0.081	0.3863E-04	0.1280E-03	231.37
12	3	11	-9	38633.3365	38633.1874	-0.149	0.1114E-03	0.1521E-03	36.49
12	7	12	-7	39100.4700	...	...	0.3502E-05	...	...
12	5	11	-7	40232.8357	40232.9093	0.074	0.9318E-04	0.4327E-04	-53.56
11	5	10	-9	42202.2913	...	...	0.6656E-06	...	...
10	9	9	-3	42539.6187	42539.6360	0.017	0.3638E-06	0.4454E-05	1124.38
11	7	10	-7	43373.5129	...	...	0.2117E-05	...	...
11	9	11	-9	43409.4766	...	...	0.1190E-06	...	...
12	7	11	-5	43575.9345	...	...	0.3358E-04	...	...
11	9	10	-5	45769.3985	...	...	0.2281E-05	...	...
13	3	12	-11	47067.9984	...	...	0.1866E-05	...	...
12	5	11	-11	51131.9263	...	...	0.4161E-06	...	...
12	7	11	-9	52221.2114	...	...	0.1824E-05	...	...

Annexe G

Articles à commité de lecture

G.1 Article I : Excitation hyperfine sélective de N_2H^+ par He : Surface d'énergie potentielle, sections efficaces et règles de prépondérence.

JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS VOLUME 121, NUMBER 10 8 SEPTEMBER 2004

Selective hyperfine excitation of N_2H^+ by He: Potential energy surface, cross sections, and propensity rules

F. Daniel and M.-L. Dubernet
Observatoire de Paris-Meudon, LERMA UMR CNRS 8112, 5, Place Jules Janssen, F-92195 Meudon Cedex, France

Markus Meuwly
Department of Chemistry, University of Basel, Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel, Switzerland

(Received 30 April 2004; accepted 28 May 2004)

We present potential energy surfaces for the He-N_2H^+ system adiabatically corrected for the zero-point motion along the intermolecular stretching vibrations $v_1=0$ and $v_1=1$. The potentials are extended to shorter He-N_2H^+ separations which makes them useful for scattering calculations. Close coupling calculations of the spinless S matrices for the rotational excitation of N_2H^+ by He are presented, and recoupling techniques to obtain collisional excitation cross sections between the N_2H^+ hyperfine levels are used. The propensity rules between hyperfine levels are investigated for the case where two nuclear spins are involved. It is found that the only well defined propensity rule is $\Delta F=\Delta F_1=\Delta j$ and that calculations are required in order to obtain the relative intensities of the two-spin hyperfine cross sections. © *2004 American Institute of Physics.*
[DOI: 10.1063/1.1774978]

I. INTRODUCTION

N_2H^+ is known to be a selective tracer of quiescent gas[1,2] and is particularly suitable for studying the structure of cold star-forming regions. Being an ion, N_2H^+ is also important to trace the ionized gas and to give information about the coupling between ions and neutrals in star-forming dense cores. It should be noted that N_2H^+, formed through the ion-molecule reaction $N_2+H_3^+$ and mainly destroyed by CO and electrons, traces molecular nitrogen N_2. N_2H^+ is thought to be a late "depleter"[3–6] and so is a good tracer of dense core gas. Indeed, the observed persistence of gaseous N_2H^+ in dense cores of molecular cores is thought to be based on the relative low binding energies of N_2 on dust grains, which allow them to evaporate more easily than species containing O or C.

N_2H^+ is a linear ion in a closed shell $^1\Sigma$ configuration and the dominant hyperfine interactions are those between the molecular electric field gradient and the electric quadrupole moments of the two nitrogen nuclei; these produce a splitting of the $j=1\rightarrow j=0$ line into seven hyperfine transitions. Most observations map the $N_2H^+(1\text{-}0)$ line, whose hyperfine structure enables a reliable determination of the optical depth and improves estimates of related physical parameters of the dense gas. It was found by Caselli *et al.*[7] that in low-mass cores, excitation of some hyperfine transitions significantly deviate from a single excitation temperature fit. They suggested that the intensity anomalies may arise from collisional pumping, if collisional coefficients for each individual hyperfine component of the $j=1\rightarrow j=0$ transition of N_2H^+ have different values. Hyperfine selective collisional excitation has been discussed by Stutzki and Winnewisser[8] to interpret observed intensity anomalies in the hyperfine structure of NH_3 and HCN. It was also suggested[7,9] that the intensity anomalies could be caused by the different optical depths of various hyperfine components and/or by line overlaps. These intensity anomalies, the importance of the N_2H^+ molecule as a spectroscopic probe for astrophysics, and the absence of reliable rate coefficients prompted the present work.

Here, the collisional excitation cross sections of the hyperfine levels of N_2H^+ with He are calculated. Up until now the only available rate coefficients for N_2H^+ excited by He were pure rotational excitation rate coefficients calculated by Green,[10] using a gas-electron model for the potential energy surface. The cross sections between hyperfine levels are obtained using a recoupling technique, first introduced by Corey and McCourt[11] for the case of a single electronic spin, and often used for open shell or closed shell systems with only one nuclear spin, such as $OH+H_2$,[12,13] $CaBr(X\,^2\Sigma^+)+Ar$,[14] $HCN+He$, NH_3+He.[15,16] The dynamical problem reduces to spinless equations, which we solve using close-coupling (CC) methods. Monteiro and Stutzki[16] showed that CC calculations should be used for the determination of the spinless S matrices, in order to obtain the correct propensity rules among hyperfine levels. In the present work the recoupling formalism for the case of two nuclear spins is explicitly derived. The final expressions are formally similar to the ones obtained by Alexander and Dagdigian[14] for the case of couplings involving a single nuclear spin and an electronic spin. We extend the work by Alexander and Dagdigian[14] on propensity rules for one nuclear spin to low energy scattering, and we investigate propensity rules in the case of two nuclear spins.

Since the only available calculations of excitation rates of N_2H^+ by He are based on a rather approximate potential energy surface (PES) it is also of interest to calculate an interaction potential. Using an adiabatic decoupling approximation two-dimensional potential energy surfaces corrected

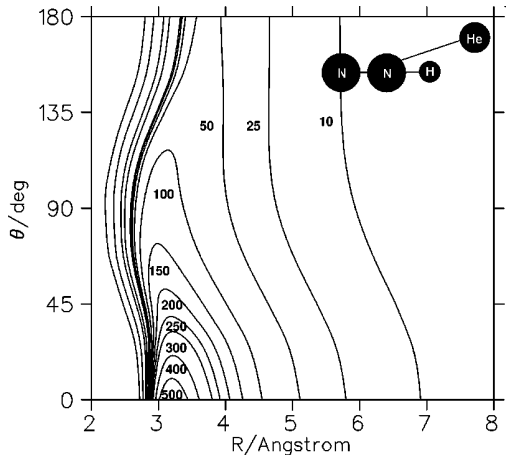


FIG. 1. The adiabatically corrected potential energy surface $V_{corr}(R,\theta;v_{NH}=0)$. There is a strong attraction along the collinear approach of He to N_2H^+. The energies are in cm^{-1}.

for the influence of the ν_1 (mainly NH-local mode) stretching vibration are calculated.[17] This approach has been successfully used to calculate rovibrational energies and vibrational band shifts for He-HCO^+, Ne-HN_2^+, or HCCH-Cl^-.[18–20] The validity and limitations of the approach have been assessed in calculations for Ne-OH^+ incorporating all degrees of freedom.[21]

Proton-bound ion dimers of the type AHB^+ or AHB^-, where A and B are two bases, have attracted much interest from a spectroscopic viewpoint[22] over the last decade. High resolution infrared and microwave experiments furnish information about the atoms' arrangement (through rotational constants) and on the degree of proton delocalization (through shifts in vibrational frequencies). Characteristic for the binding in proton-bound complexes is that their properties depend largely on the relative proton affinities of the constituents (A and B). One consequence of this is that the larger the difference in the proton affinities of A and B the smaller the binding energy. For He-N_2H^+ the binding energy is $\approx 600\ cm^{-1}$ compared to $280\ cm^{-1}$ for the related He-HCO^+ dimer.[18] It is also of interest to mention that the presence of a proton has a profound influence on the binding and the anisotropy of the potential energy surface. The binding energy for He-N_2^+ is only $139\ cm^{-1}$ which is four times smaller compared to the proton-bound complex He-N_2H^+.[23]

Section II is devoted to the determination and tests of potential energy surfaces for the He-N_2H^+ system. The hyperfine collisional formalism and calculations are described in Sec. III. Finally, Sec. IV explains the propensity rules among hyperfine cross sections.

II. CONSTRUCTION AND TEST OF THE POTENTIAL ENERGY SURFACES

A. Adiabatically corrected potential energy surfaces for $v_1=0$ and $v_1=1$

The present work uses a standard Jacobi coordinate system, in which r is the NH distance, R is the distance from the center of mass of N_2H^+ to the He atom, and θ is the angle between the two distance vectors (see Fig. 1). For the rigid monomer potential energy surface the N_2H^+ monomer is frozen at its minimum energy structure calculated at the CCSD(T)/aug-cc-pVQZ level using MOLPRO.[24] The bond lengths are $r_{NN}=1.096$ Å and $r_{NH}=1.039$ Å, respectively. It is advantageous to choose the grid on which energies are calculated such as to minimize the effort in the bound state and scattering calculations. Evaluation of the necessary angular integrals is the stablest if Gauss-Legendre points are used.[25] In addition, the representation of the interaction potential is simplified. Thus calculations at angles corresponding to an 11-point quadrature ($\theta=11.98°$, 27.49°, 43.10°, 58.73°, 74.36°, 90.00°, 105.64°, 121.27°, 136.90°, 152.51°, and 168.02°) were performed. In addition, calculations in the two collinear geometries were carried out to assess the accuracy of the fit. The radial R grid included 13 regularly spaced distances between 2.2 and 4.6 Å, seven regularly spaced distances between 5.0 and 8.0 Å and one point at 15.0 Å. The total potential $V(R,\theta)$ is represented as

$$V(R,\theta)=\sum_{\lambda} V_{\lambda}(R)P_{\lambda}(\cos(\theta)), \tag{1}$$

where $V_{\lambda}(R)$ are the radial strength functions and the sum runs over $\lambda=0-10$. It has been found advantageous to represent the radial strength functions as reproducing kernels.[26] This allows us to reproduce the *ab initio* points exactly. According to the radial R^{-4} dependence of the intermolecular potential a kernel of the form

$$q_1^{2,4}(x,x')=\frac{2}{15}x_>^{-5}\left(-\frac{5}{7}\frac{x_<}{x_>}\right) \tag{2}$$

is used.[26]

A rigid monomer potential energy surface constructed in this way does not account for the coupling between the intermolecular and intramolecular degrees of freedom. Since the processes of interest may also include vibrational excitation of the N_2H^+ moiety a previously developed adiabatic correction scheme was employed to account for such effects.[17] Adiabatically corrected potential energy surfaces accounting for the coupling between the vibrational motion of the shared proton (ν_1 stretching vibration) and the two intermolecular coordinates were developed as follows:

The He atom was placed at different positions (R,θ) and the total electronic energy was calculated for different N-H bond lengths. This defines an adiabatic potential $V(r_{NH})$. The grid of r_{NH} included values between 0.8 and 1.6 Å with a spacing of 0.025 Å. For this $V(r_{NH})$ the one-dimensional Schrödinger equation was solved using the LEVEL program to yield $v_1=0$ and $v_1=1$ energy levels $E(R,\theta;v_{NH})$.[27] The adiabatically corrected potential energy surfaces are then

$$V_{corr}(R,\theta;v_{NH})=V(R,\theta)+F_{corr}(R,\theta;v_{NH}), \tag{3}$$

where

$$F_{corr}(R,\theta;v_{NH})=E(R,\theta;v_{NH})-E(R=\infty,\theta=0;v_{NH}). \tag{4}$$

Here, $E(R=\infty,\theta=0;v_{NH})$ is the zero of the correction and corresponds to the NH stretching vibration in the free N_2H^+ monomer. The correction function $F_{corr}(R,\theta;v_{NH})$ was evaluated on the same angular grid for $\theta\leqslant 90°$ as the rigid

TABLE I. Comparison of experimentally (from Ref. 30) and theoretically calculated observables (in cm^{-1}) on the different potential energy surfaces. Data from experiment are available for the (100) state (which corresponds to one excitation in the ν_1 stretch in N_2H^+) and the excited intermolecular stretching ($\nu_{stretch}$) and bending (ν_{bend}) level.

	Rigid	(000)	(100)	Expt.
ν_{bend}	78.1	88.7	115.4	96.25
$\nu_{stretch}$	133.2	147.8	173.1	163.04
$\Delta\nu$			−91.8	−75.54
B_{100}			0.3599	0.3579
$B_{100}+\nu_{bend}$			0.3500	0.3559
$B_{100}+\nu_{stretch}$			0.3364	0.3393
D_0	−335.7	−369.9	−461.7	
D_e	−518.3	−590.8	−794.5	
R_e	3.22	3.18	3.10	

monomer potential energy surface. This allows us to represent the adiabatic correction in exactly the same way as the potential energy surface, namely, as a combination of radial strength functions and Legendre polynomials. For $\theta>90°$ the adiabatic correction $F_{corr}(R,\theta;v_{NH})$ was found to be negligible. The adiabatically corrected potential energy surface for $v_{NH}=0$ is shown in Fig. 1. The characteristic data of the three potential energy surfaces $[V(R,\theta),V_{corr}(R,\theta;v_{NH}=0),V_{corr}(R,\theta;v_{NH}=1)]$ are summarized in Table I.

B. Testing the potential energy surfaces: Bound states and spectroscopic observables

The potential energy surfaces described in the preceding section were tested by using them in bound state calculations. These were carried out using the BOUND computer program.[28] The reduced mass of the complex was taken to be $3.517\,358\,12m_u$ and the rotational constants of the monomer for the frozen potential and in the $v_1=0$ and $v_1=1$ levels were fixed at $B=1.553\,970$, $1.541\,357$, and $1.533\,971\ cm^{-1}$, respectively.[29] The basis set included internal angular momentum functions j up to $j=30$. This proved to be sufficient for convergence to better than $10^{-4}\ cm^{-1}$. Previous calculations used a different zeroth-order PES (MP2/Ahlrichs VTZ) and a less-well adapted method to construct the adiabatic correction.[17] Thus, it is of interest to compare the bound states of the present surfaces with experiment[30] and the previous calculations to validate the quality of the PESs.

The dissociation energies on the different surfaces are $-335.7\ cm^{-1}$ (uncorrected), $-369.9\ cm^{-1}$ ($v_1=0$), and $-461.7\ cm^{-1}$ ($v_1=1$), respectively. This is deeper by 28.4, 29.3, and 28.1 cm^{-1}, than for the MP2 PES and possibly a consequence of the increased correlation energy that is captured using CCSD(T). The experimentally observed data are the wave numbers of the intermolecular stretching and bending frequencies, found at 163.04 and 96.25 cm^{-1}, respectively, for the (100) state.[30] Furthermore, rotational constants for these states are also available from experiment and the current calculations compare quite well with them. Experiment and theory are compared in Table I. The agreement between theory and experiment is in line with previous studies.[18,19,21] In particular, the bending frequency is too high compared with experiment since the N_2H^+ remains in the linear configuration for the adiabatic correction. This can also be seen in the rotational constant for the bending state which agrees least well with experiment. On the other hand, the stretching frequency and the vibrational redshift are in reasonable agreement and the rotational constants in quite good agreement with experiment.

III. HYPERFINE COLLISIONAL CROSS SECTIONS

A. Hyperfine structure of N_2H^+

The energy levels of N_2H^+ are characterized by the quantum numbers j, F_1, and F, where j is the rotational quantum number, F_1 results from the coupling of $\hat{j}$ with $\hat{I}_1$ ($\hat{F}_1=\hat{j}+\hat{I}_1$), where $I_1=1$ is the nuclear spin of the outer nitrogen, and

$$\hat{F}=\hat{F}_1+\hat{I}_2, \tag{5}$$

with $I_2=1$ the nuclear spin of the inner nitrogen. F is the only good quantum number, although the mixing between different j and F_1 components is very small, so that the energy levels are still well characterized by j and F_1. The external nucleus induces the largest splittings since its coupling constants are bigger than those of the internal nucleus. The hyperfine energy levels can be found by diagonalizing the molecular Hamiltonian $H_{mol}=B\hat{j}^2+H_{coupling}$, where B is the rotational constant of the molecule and $H_{coupling}$ the effective nuclear coupling Hamiltonian:[7,31]

$$H_{coupling}=\sum_{k=1}^{2}\left[\frac{(eQq_{j'j})_k}{2I_k(2I_k-1)J(2J-1)}\left[3(\mathbf{I}_k\cdot\mathbf{j})^2+\frac{3}{2}(\mathbf{I}_k\cdot\mathbf{j})-\mathbf{I}_k^2\cdot\mathbf{j}^2\right]+(C_J)_k(\mathbf{I}_k\cdot\mathbf{J})\right]. \tag{6}$$

For each rotational level ($j>1$) there are nine hyperfine levels. The hyperfine energy splittings are very small compared to the rotational splittings.

B. Two-spin formalism

The total wave function can be expanded in eigenfunctions of the total angular momentum $\hat{J}$, i.e., $|(F,l)J,M_J\rangle$. This corresponds to the vector coupling $\hat{J}=\hat{F}+\hat{l}$, where $\hat{F}$ is given by Eq. (5) and $\hat{l}$ is the orbital angular momentum of the atom-molecule system. The transition matrix elements $T^{J,I_1,I_2}_{j,F_1,F,l;j'F_1'F',l'}$ and the related cross sections between hyperfine levels are obtained by solving the full set of close-coupling equations:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{d^2}{dr^2}+k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\psi^J_{jF_1Fl}(r)=\sum_{j''F_1''F''l''}V^{J;j''F_1''F''l''}_{jF_1Fl}\psi^J_{j''F_1''F''l''}(r), \tag{7}$$

with

$$k^2=\frac{2\mu}{\hbar^2}(E_{tot}-\epsilon_{j,F_1,F}), \tag{8}$$

where $V_{jF_1Fl}^{J;j''F_1''F''l''}$ is the potential matrix element between states $|jF_1Fl;JM_J\rangle$ and $|j''F_1''F''l'';JM_J\rangle$ at a fixed total angular momentum J, E_{tot} is the total energy, and $\epsilon_{j,F_1,F}$ is the energy of the hyperfine level $|j,F_1,F\rangle$.

Following Corey and McCourt[11] for one electronic spin, the dynamical problem is reduced to solving the spinless set of close-coupling equations in order to obtain the spinless transition matrix elements $T_{j,l;j',l'}^{\tilde{L},I_1=0,I_2=0}$. This is achieved through noting that the interaction potential is independent of spin, that the small hyperfine splittings can be neglected in Eq. (8), i.e., approximating $\epsilon_{j,F_1,F}$ by ϵ_j, and through decoupling the spin wave functions from the rotational wave functions. This is done by using any of the following intermediate coupling schemes, with the spinless total angular momentum $\tilde{L}$:

$$(\text{case } 1)\quad j+l=\tilde{L},\quad \tilde{L}+I_1=\tilde{\tilde{L}},\quad \tilde{\tilde{L}}+I_2=J, \tag{9}$$

$$(\text{case } 2)\quad j+l=\tilde{L},\quad I_1+I_2=I,\quad I+\tilde{L}=J. \tag{10}$$

Case 1 and case 2 coupling schemes lead to the same expression of the cross sections. Replacing the wave function by its expansion in the case 1 coupling scheme:

$$|(F,l)J,M_J\rangle=\sum_{M_{I_2}M_{I_1}}\sum_{\tilde{\tilde{L}}\tilde{L}}\sum_{M_{\tilde{\tilde{L}}}M_{\tilde{L}}}(-1)^{3I_1+3\tilde{\tilde{L}}+\tilde{L}+F_1+F}\times(-1)^{M_J+M_{\tilde{\tilde{L}}}}[\tilde{\tilde{L}}][L\tilde{L}FF_1]^{1/2}\begin{Bmatrix} l & F_1 & \tilde{\tilde{L}} \\ I_2 & J & F\end{Bmatrix}\times\begin{Bmatrix} l & j & \tilde{L} \\ I_1 & \tilde{\tilde{L}} & F_1\end{Bmatrix}\begin{pmatrix} \tilde{L} & I_1 & \tilde{\tilde{L}} \\ M_{\tilde{L}} & M_{I_1} & -M_{\tilde{\tilde{L}}}\end{pmatrix}\times\begin{pmatrix} \tilde{\tilde{L}} & I_2 & J \\ M_{\tilde{\tilde{L}}} & M_{I_2} & -M_J\end{pmatrix}|I_1M_{I_1}\rangle|I_2M_{I_2}\rangle|\tilde{L}M_{\tilde{L}}\rangle, \tag{11}$$

the potential matrix elements between hyperfine levels are expressed as a function of the spinless potential matrix elements by

$$V_{jF_1Fl}^{J;j'F_1'F'l'}=\sum_{\tilde{L}}(-1)^{j-j'+F_1+F_1'}[\tilde{L}]\times[F_1F_1'FF']^{1/2}\begin{Bmatrix} - & J & l & F \\ I_1 & - & j & F_1 \\ F_1' & F' & - & I_2 \\ j' & l' & \tilde{L} & -\end{Bmatrix}V_{j,l}^{\tilde{L};j'l'}, \tag{12}$$

where $[x]=2x+1$. Equations (8) simplify to the set of close-coupling equations describing the collision between a closed-shell linear molecule and a structureless atom. The full transition matrix elements $T_{j,F_1,F,l;j'F_1'F',l'}^{J,I_1,I_2}$ are related to the spinless transition matrix elements $T_{j,l;j',l'}^{\tilde{L},I_{1,2}=0}$ by an expression similar to Eq. (12) and the hyperfine cross sections are given by

$$\sigma_{j,F_1,F;j',F_1',F'}=\frac{\pi}{k^2[F]}\sum_J[J]\sum_{ll'}|T_{j,F_1,F,l;j',F_1',F',l'}^{J,I_1,I_2}|^2=\frac{\pi}{k^2}\sum_J\sum_{ll'}\sum_{\tilde{L}\tilde{L}'}[J\tilde{L}\tilde{L}'][F_1F_1'F']\times\begin{Bmatrix} - & J & l & F \\ I_1 & - & j & F_1 \\ F_1' & F' & - & I_2 \\ j' & l' & \tilde{L} & -\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} - & J & l & F \\ I_1 & - & j & F_1 \\ F_1' & F' & - & I_2 \\ j' & l' & \tilde{L}' & \end{Bmatrix}T_{j,l;j'l'}^{\tilde{L},I_{1,2}=0}(T_{j,l;j',l'}^{\tilde{L}',I_{1,2}=0})^*. \tag{13}$$

As already pointed out by Stutzki and Winnewisser[15] for one spin, the hyperfine selective cross sections of Eq. (13) contain not only the absolute squares of rotational transition matrix elements, but also interference terms between different total spinless angular momenta $\tilde{L}$. Thus there is no simple way of relating the hyperfine cross sections directly to pure rotational cross sections. In the particular case of transitions from the fundamental level $j=0$, the hyperfine cross sections are directly proportional to rotational cross sections, since Eq. (13) reduces to

$$\sigma_{01F;j'F_1'F'}=\frac{[F_1'F']}{[j']}\begin{Bmatrix} F' & I_2 & F_1' \\ 1 & j' & F\end{Bmatrix}^2\sigma_{0;j'}. \tag{14}$$

C. Scattering calculations

We performed the spinless close-coupling calculations with the MOLSCAT (Ref. 32) code, using both the rigid and the adiabatically corrected $v_{\text{NH}}=0$ potential energy surfaces. We kept 11 terms in the angular expansion since the potential is represented as an 11-point angular expansion. For comparison we also calculated cross sections with the gas-electron model PES (Ref. 10) projecting out the seven-point angular PES onto six Legendre polynomials as was done in Ref. 10. Spline functions were used to interpolate the gas-electron PES. The reduced mass of the system is $3.517\,358\,12m_u$ and the rotational constant is $B=1.553\,97\ \text{cm}^{-1}$ (uncertainty of 10^{-5}) deduced from ex-

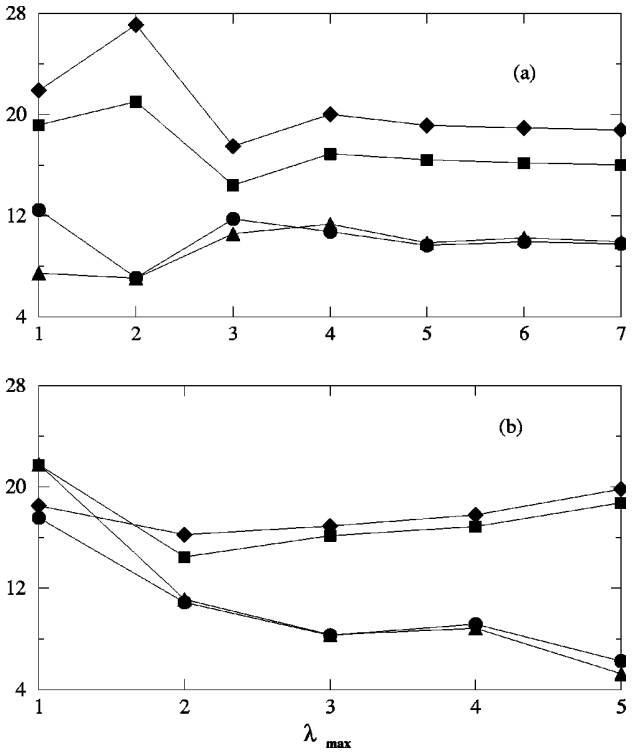


FIG. 2. Behavior of rotational cross sections (Å^2) as a function of the number of terms ($=\lambda_{max}+1$) in the potential expansion. Diamonds—$j=0\rightarrow j=1$ transition, squares—$j=1\rightarrow j=2$, triangles—$j=0\rightarrow j=2$, circles—$j=1\rightarrow j=3$. (a) and (b) correspond to cross sections calculated with the present adiabatically corrected $v_{NH}=0$ PES and the gas-electron model PES (Ref. 10), respectively.

perimental and observed values.[7,29] The calculations were carried out using the log-derivative propagator of Manolopoulos.[33] The various propagation parameters were tested in order to obtain convergence as was done in Refs. 34 and 35. Typically the maximum range was $R_{max}=40$ Å with a step size corresponding to MOLSCAT's parameter steps equal to 20 at low energy and 10 otherwise. Only the transitions between the ten lowest rotational levels were calculated and ten closed channels were needed to obtain convergence better than 5% on the cross sections. This is due to the deep potential well, which involves many couplings between open and closed channels. This strongly influences the resonance structures. Moreover, it was found that a small change of 10^{-2} cm^{-1} in the rotational constant leads to a variation of up to 15% in cross sections for some transitions and some energies in the resonant region. Nevertheless, these variations are random and should not influence the final rate coefficients.

D. Comparison between PES

The inelastic rotational cross sections have distinct behavior depending upon the energy range considered: below 150–200 cm^{-1} there is a resonant regime where cross sections calculated with the gas-electron model PES (Ref. 10) are mostly smaller than the rigid/adiabatically corrected cross sections. Above 200 cm^{-1} there is a direct scattering regime where odd Δj cross sections calculated with the gas-electron model PES (Ref. 10) are larger than ours; the reverse is true for even Δj transitions. There is no obvious explanation for the difference in cross sections between the gas-electron model PES and the adiabatically corrected PES. This can be checked in Fig. 2 where even and odd Δj cross sections, at $E_{tot}=350$ cm^{-1}, are plotted as a function of the number of expansion terms V_λ. One knows that odd V_λ terms directly couple odd Δj states, and that even V_λ terms add coupling between even Δj states and increase splitting between rotational levels. In Fig. 2 we would expect the addition of the V_2 term to decrease odd Δj cross sections. For $V_{corr}(R,\theta;v_{NH}=0)$ the odd Δj cross sections have the opposite behavior, certainly due to higher order coupling through the very attractive V_1 term of the adiabatically corrected PES. Indeed, a study of partial cross sections as a function of total angular momentum shows that the largest differences between the gas-electron PES and rigid/adiabatically corrected PES partial cross sections, originate from the short to midrange region of the PES. In this region the rigid/adiabatically corrected V_1, V_3 terms are more attractive than the corresponding gas-electron PES terms, whereas all three V_2 terms are rather similar. At long range the partial cross sections calculated with the gas-electron model are slightly smaller than the one calculated with the

TABLE II. Functions $[d^1_{mn}(\theta)]^2$.

m n	-1	0	1
-1	$\frac{(1+\cos\theta)^2}{4}$	$\frac{\sin^2\theta}{2}$	$\frac{(1-\cos\theta)^2}{4}$
0	$\frac{\sin^2\theta}{2}$	$\cos^2\theta$	$\frac{\sin^2\theta}{2}$
1	$\frac{(1-\cos\theta)^2}{4}$	$\frac{\sin^2\theta}{2}$	$\frac{(1+\cos\theta)^2}{4}$

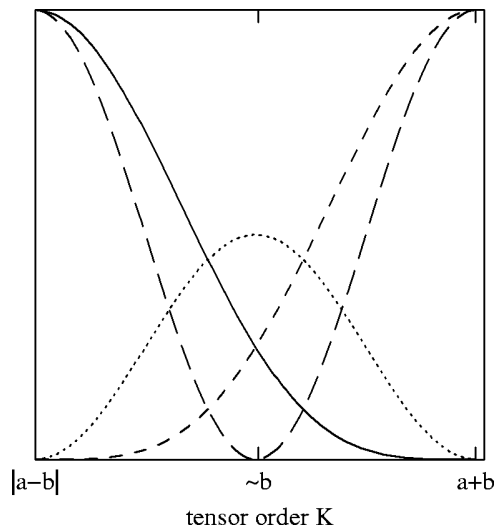


FIG. 3. Behavior of the elements of $[d^1_{mn}(\theta)]^2$ of Table I as a function of K. This reflects the behavior of the Wigner-6j coefficients of Eq. (15) as a function of K. The relation between $\cos(\theta)$ and K is given by Eq. (18). Solid line—$m=n$, dotted line—$|m-n|=1$, dashed line—$|m-n|=2$, and long dashed line—$m=n=0$.

TABLE III. One-spin cross sections (in Å^2) at 72 cm^{-1} given by Eq. (19) between all rotational levels $j=0$ to $j=5$. They are calculated with $V_{\mathrm{corr}}(R,\theta;v_{\mathrm{NH}}=0)$. For given initial j, F_1, and final j', a bold number indicates the largest cross section among the final F_1'.

	1			2			3			4			5		
	0	1	2	1	2	3	2	3	4	3	4	5	4	5	6
0 1	3.41	10.23	**17.05**	3.29	5.49	**7.69**	3.61	5.05	**6.50**	3.89	5.00	**6.12**	5.27	6.44	**7.61**
0				**16.56**	4.88	7.67	**7.29**	3.85	4.53	5.24	4.17	**7.86**	6.41	4.15	**9.37**
1 1				6.34	**15.39**	7.39	4.26	**6.72**	4.69	3.99	6.53	**6.75**	4.60	**7.82**	7.51
2				3.37	7.26	**18.49**	2.70	4.60	**8.37**	4.62	5.61	**7.04**	5.74	6.43	**7.75**
1							**12.38**	5.48	8.88	7.47	5.89	**10.30**	6.07	6.92	**7.26**
2 2							4.85	**13.92**	7.96	5.07	**9.95**	8.65	5.75	6.74	**7.77**
3							4.87	6.81	**15.06**	6.33	7.27	**10.07**	5.13	6.69	**8.44**
2										**12.45**	8.07	8.92	**8.02**	7.92	5.72
3 3										6.66	**13.29**	9.49	6.64	7.03	**8.00**
4										5.71	8.08	**15.65**	4.17	6.98	**10.51**
3													**11.33**	9.13	5.45
4 4													7.63	**9.28**	9.01
5													3.90	7.80	**14.22**

rigid/adiabatically corrected PES. Figure 2 also shows that the gas-electron V_5 term still influences strongly cross sections, increasing odd Δj cross sections above the one calculated with the adiabatically corrected PES. Finally we note that the V_1 term of either PES makes a big contribution to the $\Delta j=2$ cross sections through indirect coupling. This might explain why there are no strong propensity rules between odd and even Δj pure rotational cross sections.

IV. HYPERFINE PROPENSITY RULES

To discuss the relative magnitude of hyperfine cross sections, it is convenient to introduce the opacity tensors $P^K_{j;j'}$ (Ref. 36) with K the order of the tensor, and to rewrite the hyperfine cross sections of Eq. (13) as

$$\sigma_{j,F_1,F;j,F_1',F'}=\frac{\pi}{k^2}[F_1F_1'F']\times\sum_K\begin{Bmatrix}F_1 & F_1' & K\\ F' & F & I_2\end{Bmatrix}^2\begin{Bmatrix}j & j' & K\\ F_1' & F_1 & I_1\end{Bmatrix}^2 P^K_{j;j'}. \tag{15}$$

The opacity tensors $P^K_{jj'}$ contain the entire dynamics of the collisional system and for a given $j\to j'$ transition, the largest $P^K_{j;j'}$ are the ones with K of the same parity as $j+j'$.

They are related to the transition matrix elements:

$$P^K_{jj'}=[K]\sum_{ll'}\sum_{\tilde{L}\tilde{L}'}(-1)^{-\tilde{L}-\tilde{L}'}[\tilde{L}\tilde{L}']\begin{Bmatrix}j & j' & K\\ l' & l & \tilde{L}\end{Bmatrix}\times\begin{Bmatrix}j & j' & K\\ l' & l & \tilde{L}'\end{Bmatrix}T^{\tilde{L},I=0}_{j,l;j',l'}(T^{\tilde{L}',I=0}_{j,l;j',l'})^*. \tag{16}$$

A. Origin of propensity rules

The propensity rules are a consequence of the behavior of the Wigner-6j coefficients in Eq. (15). Some insight can be gained by taking the semiclassical limit of the Wigner-6j coefficient,[37] which is valid when five of the six parameters are large:

$$\begin{Bmatrix}a & b & K\\ b+m & a+n & 1\end{Bmatrix}^2\sim\frac{1}{[ab]}[d^1_{mn}(\theta)]^2, \tag{17}$$

where $d^1_{mn}(\theta)$ is the D-Wigner function $D^1_{mn}(0,\theta,0)$, with m and n taking values 0, 1, or -1. The expressions of $[d^1_{mn}(\theta)]^2$ are listed in Table II with the trigonometric function $\cos(\theta)$ given by

$$\cos(\theta)=\frac{a(a+1)+b(b+1)-K(K+1)}{2\sqrt{a(a+1)b(b+1)}}. \tag{18}$$

The $[d^1_{mn}(\theta)]^2$ elements plotted in Fig. 3 as a function of K, give the behavior of the two Wigner-6j coefficients of Eq. (15) as a function of K, once setting $a=j$, $b=j'$, $a+n=F_1$, and $b+m=F_1'$ or $a=F_1$, $b=F_1'$, $a+n=F$, and $b+m=F'$.

B. A single nuclear spin

The case of a single nuclear spin is obtained by summing Eq. (15) over the final states F' to obtain

$$\sigma_{j,F_1;j'F_1'}=\frac{\pi}{k^2}[F_1']\sum_K\begin{Bmatrix}j & j' & K\\ F_1' & F_1 & I_1\end{Bmatrix}^2 P^K_{j;j'}=\frac{\pi}{k^2[F_1]}\sum_K P^K_{jF_1;j'F_1'}. \tag{19}$$

It has been shown[14] using similar considerations that the largest cross sections obey $\Delta F_1=\Delta j$ in the case of a single nuclear spin. It should be noted that this is only true when $P^K_{j;j'}$ decrease with K. Indeed Fig. 3 shows that for the smallest values of K, i.e., $K<j'$, the largest Wigner-6j coefficients correspond to $\Delta F_1=\Delta j$. In the special case $\Delta F_1=\Delta j$ and $F_1=j$, the largest Wigner-6j coefficients correspond to both the largest and the smallest values of K. The Wigner-6j coefficients enhance $P^K_{j;j'}$ with intermediate K values (K around j') for the transitions $\Delta F_1=\Delta j\pm 1$, and enhances the opacity tensors with the largest K values for the transitions $\Delta F_1=\Delta j\pm 2$. Therefore the general propensity rule $\Delta F_1=\Delta j$ does not always apply at low kinetic energy where the intensity of the opacity tensors $P^K_{j;j'}$ does not de-

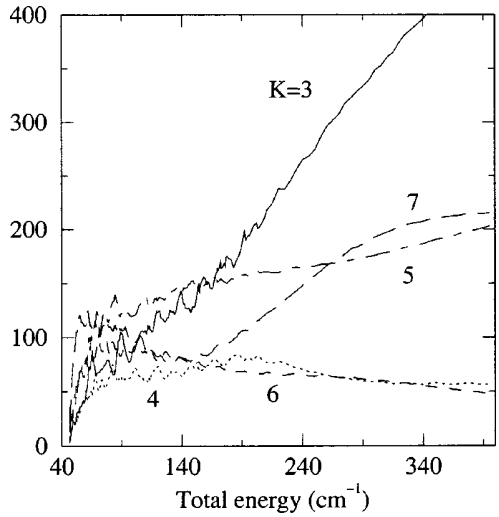


FIG. 4. Opacity tensors $P^K_{j;j'}$ (Å^2) for the transition $j=2\rightarrow j=5$, calculated with $V_{\text{corr}}(R,\theta;v_{\text{NH}}=0)$. The tensor order K is indicated on the figure.

crease with K. This is shown in Table III, which gives the one-spin cross sections obtained with Eq. (19) at a kinetic energy of 72 cm^{-1}. Figure 4 shows that the opacity tensors $P^K_{j;j'}$ for the transition $j=2\rightarrow j=5$ start to decrease with K above 200 cm^{-1} only. When the general propensity rule $\Delta F_1=\Delta j$ does not apply, the largest cross sections for a given Δj transition and for a given initial value of F_1 correspond to the largest degeneracy factor $[F'_1]$.

C. Case of two nuclear spins

The two-spin hyperfine cross sections can be rewritten as a function of pseudotensors $P^K_{jF_1;j'F'_1}$,

$$\sigma_{j,F_1,F;j',F'_1,F'}=\frac{\pi}{k^2}[F']\sum_K \begin{Bmatrix} F_1 & F'_1 & K \\ F' & F & I_2 \end{Bmatrix}^2 P^K_{jF_1;j'F'_1}, \tag{20}$$

with the pseudotensor $P^K_{jF_1;j'F'_1}$,

$$P^K_{jF_1;j'F'_1}=[F_1F'_1]\begin{Bmatrix} j & j' & K \\ F'_1 & F_1 & I_1 \end{Bmatrix}^2 P^K_{j;j'}. \tag{21}$$

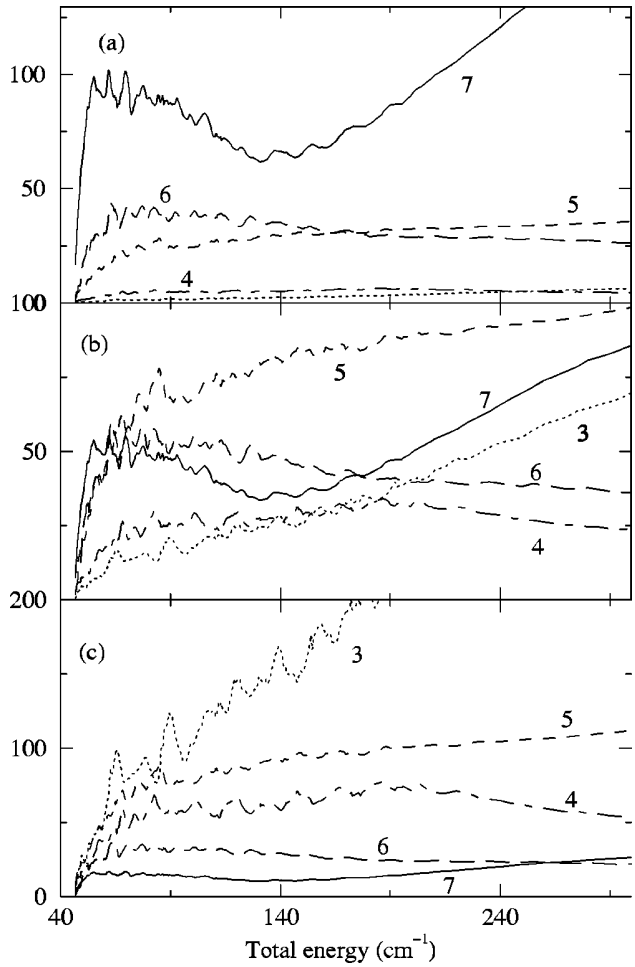


FIG. 5. Pseudo-opacity tensors $P^K_{jF_1;j'F'_1}$ (Å^2) for the transition $j=2,F_1=3\rightarrow j=5,F_1$: (a) $F_1=4$, (b) $F_1=5$, (c) $F_1=6$, with the tensor order K equal to 3 (dotted line), to 4 (dot-dashed line), to 5 (dashed line), to 6 (long dashed line), and to 7 (solid line). K is as well indicated in the figures. They are calculated with $V_{\text{corr}}(R,\theta;v_{\text{NH}}=0)$.

Propensity rules can again be derived from the behavior of the Wigner-6j coefficient in Eq. (20) and of the pseudotensors $P^K_{jF_1;j'F'_1}$. These pseudotensors show the three trends explained in the preceding section and some examples are given in Fig. 5 for the transition $j=2\rightarrow j'=5$. As a conse-

TABLE IV. Two-spin hyperfine cross sections (in Å^2) at 72 cm^{-1} given by Eq. (15) between $j=2$ and $j=3$ calculated with $V_{\text{corr}}(R,\theta;v_{\text{NH}}=0)$. For given initial F_1, F, and final F'_1, a bold number indicates the largest cross section among the final F'.

	2			3			4		
	1	2	3	2	3	4	3	4	5
0	**9.00**	2.32	1.05	1.16	**2.31**	2.01	0.33	1.21	**7.34**
1 1	3.29	**7.30**	1.78	1.48	1.62	**2.37**	0.71	3.17	**4.99**
2	0.68	2.58	**9.12**	1.23	1.85	**2.40**	**3.65**	3.18	2.05
1	1.10	**1.88**	1.87	**9.29**	0.90	3.73	2.26	**4.04**	1.66
2 2	1.13	1.51	**2.21**	1.60	**9.88**	2.44	2.99	1.56	**3.41**
3	0.80	1.58	**2.47**	1.97	2.50	**9.44**	1.32	2.84	**3.80**
2	0.13	0.62	**4.12**	1.96	**3.13**	1.72	**12.29**	2.38	0.39
3 3	0.40	1.97	**2.49**	2.24	1.55	**3.02**	2.50	**10.66**	1.90
4	1.89	**1.91**	1.07	0.95	2.35	**3.51**	0.34	2.10	**12.62**

TABLE V. Two-spin hyperfine cross sections (in Å^2) at 72 cm^{-1} given by Eq. (15) between $j=2$ and $j=4$ calculated with $V_{\mathrm{corr}}(R,\theta;v_{\mathrm{NH}}=0)$. For given initial F_1, F, and final F_1', a bold number indicates the largest cross section among the final F'.

	3			4			5		
	2	3	4	3	4	5	4	5	6
0	**4.53**	1.84	1.11	1.10	**2.79**	2.00	0.45	1.34	**8.51**
1 1	2.38	**3.51**	1.58	1.77	1.56	**2.57**	0.84	3.84	**5.62**
2	0.87	2.01	**4.60**	1.47	2.04	**2.38**	**4.47**	3.61	2.23
1	0.79	2.13	**2.14**	4.61	0.73	**4.62**	2.39	**4.38**	1.87
2 2	1.44	1.18	**2.44**	1.24	**6.09**	2.63	3.35	1.59	**3.71**
3	1.21	1.86	**1.99**	2.67	2.45	**4.83**	1.64	3.16	**3.85**
2	0.16	0.85	**5.31**	1.74	**3.48**	2.05	**7.26**	2.39	0.42
3 3	0.61	2.78	**2.94**	2.65	1.25	**3.37**	2.48	**5.66**	1.92
4	**2.95**	2.29	1.09	1.37	2.75	**3.15**	0.44	2.10	**7.53**

quence the propensity rules concerning the ΔF transitions are different for each of these trends. The biggest cross sections are usually found when the two Wigner-6j coefficients of Eq. (12) have the same trends, i.e., (a) for $\Delta F_1=\Delta j$ then $\Delta F=\Delta F_1$, (b) for $\Delta F_1=\Delta j\pm 1$ then $\Delta F=\Delta F_1\pm 1$, (c) for $\Delta F_1=\Delta j\pm 2$ then $\Delta F=\Delta F_1\pm 2$.

These relations must be combined both with the range of allowed values for the quantum number F' and with the degeneracy factor $[F']$. Tables IV–VI, show that the trends described above can roughly explain the behavior of the two-spin hyperfine cross sections for the $j=2\rightarrow j'=3,4,5$ transitions. As a conclusion, the only well defined propensity rule is $\Delta F=\Delta F_1=\Delta j$ and calculations are required in order to obtain the relative intensities of the two-spin hyperfine cross sections.

The main features of the propensity rules between hyperfine cross sections are not qualitatively changed by the different potential energy surfaces irrespective of the collision energy. Nevertheless at low energy the ratios of cross sections between levels differing by the final F' state only, can vary quantitatively by a factor of 2 from the gas-electron PES to the rigid/adiabatically corrected PES. This can be seen in Table VII and explained by the fact that opacity tensors vary considerably in the resonant regime from one potential to another. At high energy (above 200 cm^{-1}) those ratios are rather similar. This implies that detailed propensity rules cannot be transferred from one potential energy surface to another at low energy in the resonant regime.

V. SUMMARY

In the present work excitation cross sections of the two-spin hyperfine levels of N_2H^+ by He using the adiabatically corrected $V_{\mathrm{corr}}(R,\theta;v_{\mathrm{NH}}=0)$ potential energy surface were calculated. Preliminary results show that rate coefficients between 5 and 50 K have differences of 3%–4% between the rigid and adiabatically corrected coefficients, and around 15%–20% between the gas-electron and the adiabatically corrected rate coefficients. We did not calculate the excitation cross sections for the $V_{\mathrm{corr}}(R,\theta;v_{\mathrm{NH}}=1)$ potential, since it carries little interest for astrophysical applications.

The hyperfine propensity rules in the case of one and two nuclear spins were considered. It was found that the only well defined propensity rule is $\Delta F=\Delta F_1=\Delta j$ and that calculations are required to obtain the relative intensities of the two-spin hyperfine cross sections. We also demonstrated that and explained why propensity rules are sensitive to the shape of the potential energy surface at low energy. At high energy on the contrary, it could be possible to obtain hyperfine cross sections with a first potential energy surface PES1 from ra-

TABLE VI. Two-spin hyperfine cross sections (in Å^2) at 72 cm^{-1} given by Eq. (15) between $j=2$ and $j=5$. They are calculated with $V_{\mathrm{corr}}(R,\theta;v_{\mathrm{NH}}=0)$. For given initial F_1, F, and final F_1', a bold number indicates the largest cross section among the final F'.

	4			5			6		
	3	4	5	4	5	6	5	6	7
0	**3.31**	1.57	1.19	1.05	**3.27**	2.61	0.57	1.86	**4.83**
1 1	2.01	**2.59**	1.48	2.02	1.77	**3.13**	1.16	2.42	**3.68**
2	0.97	1.78	**3.33**	1.97	2.44	**2.51**	**2.88**	2.53	1.85
1	0.67	2.32	**2.76**	**3.27**	0.67	2.80	2.66	**3.89**	1.23
2 2	1.61	1.33	**2.80**	1.09	**3.96**	1.68	**3.15**	1.53	3.09
3	1.75	**2.16**	1.83	1.76	1.70	**3.28**	1.31	2.79	**3.67**
2	0.18	1.19	**3.76**	1.72	**3.36**	1.61	**5.78**	2.31	0.35
3 3	0.88	1.88	**2.37**	2.64	0.96	**3.09**	2.43	**4.17**	1.84
4	**2.32**	1.87	0.94	1.25	2.59	**2.85**	0.45	2.04	**5.95**

TABLE VII. Two-spin hyperfine cross sections (in Å^2) at 72 cm^{-1} given by Eq. (15), between $j=2$ and $j=3$. First line—gas-electron cross sections (Ref. 10), second line—rigid cross sections, third line—cross sections from $V_{\mathrm{corr}}(R,\theta;v_{\mathrm{NH}}=0)$. For given initial F_1, F, and final F_1', a bold number indicates the largest cross section among the final F'.

	2			3			4		
	1	2	3	2	3	4	3	4	5
0	**15.33**	1.43	1.07	0.71	**2.33**	2.09	0.33	1.26	**4.19**
0	**11.38**	2.04	0.95	1.02	**2.08**	1.97	0.30	1.18	**8.21**
0	**9.00**	2.32	1.05	1.16	**2.31**	2.01	0.33	1.21	**7.34**
1	4.47	**11.97**	1.38	1.35	1.36	**2.43**	0.74	1.92	**3.13**
1 1	3.77	**9.02**	1.59	1.33	1.51	**2.24**	0.69	3.50	**5.50**
1	3.29	**7.30**	1.78	1.48	1.62	**2.37**	0.71	3.17	**4.99**
2	0.66	3.22	**13.93**	1.25	1.80	**2.08**	**2.19**	2.07	1.52
2	0.64	2.80	**10.93**	1.17	1.73	**2.18**	**4.05**	3.48	2.16
2	0.68	2.58	**9.12**	1.23	1.85	**2.40**	**3.65**	3.18	2.04
1	1.49	1.85	**1.90**	**14.47**	0.68	2.16	2.00	**3.15**	1.04
1	1.26	1.78	**1.79**	**11.26**	0.80	4.16	2.06	**4.21**	1.83
1	1.10	**1.88**	1.87	**9.29**	0.90	3.73	2.26	**4.04**	1.66
2	1.11	1.93	**2.21**	2.04	**13.75**	1.51	2.37	1.28	**2.54**
2 2	1.07	1.65	**2.10**	1.76	**11.86**	2.59	3.08	1.43	**3.60**
2	1.13	1.51	**2.21**	1.60	**9.88**	2.44	2.99	1.56	**3.41**
3	0.81	1.58	**2.85**	1.17	2.25	**13.88**	0.88	2.16	**3.15**
3	0.77	1.50	**2.56**	2.19	2.76	**11.26**	1.42	2.96	**3.72**
3	0.80	1.58	**2.47**	1.97	2.50	**9.44**	1.32	2.84	**3.80**
2	0.13	0.63	**2.52**	2.22	**2.58**	1.17	**17.21**	1.99	0.29
2	0.12	0.59	**4.55**	2.00	**3.20**	1.86	**14.10**	2.31	0.41
2	0.13	0.60	**4.51**	2.10	**3.22**	1.85	**15.05**	2.33	0.41
3	0.41	1.17	**1.70**	1.84	1.75	**2.37**	2.52	**15.39**	1.57
3 3	0.38	2.19	**2.69**	2.29	1.65	**3.13**	2.57	**12.40**	1.86
3 3	0.39	2.17	**2.67**	2.30	1.72	**3.13**	2.64	**13.28**	1.87
4	1.14	**1.29**	0.84	0.65	1.85	**3.47**	2.64	2.08	**17.14**
4	**2.09**	2.06	1.11	1.03	2.43	**3.60**	0.35	2.16	**14.32**
4	**2.07**	2.05	1.11	1.02	2.44	**3.70**	0.35	2.22	**15.24**

tios of pure rotational cross sections between PES1 and PES2, and from hyperfine cross sections calculated with the second surface, PES2.

We believe that the dynamical calculations presented here have at least 5% accuracy for the given adiabatically corrected $V_{\mathrm{corr}}(R,\theta;v_{\mathrm{NH}}=0)$ PES. Bound state calculations show that both the $V_{\mathrm{corr}}(R,\theta;v_{\mathrm{NH}}=0)$ and $V_{\mathrm{corr}}(R,\theta;v_{\mathrm{NH}}=1)$ potentials suffer from slight shortcomings if compared to spectroscopic data. However, there is not enough experimental information to further improve the $V_{\mathrm{corr}}(R,\theta;v_{\mathrm{NH}}=0)$ potential, although it would—in principle—be possible to improve $V_{\mathrm{corr}}(R,\theta;v_{\mathrm{NH}}=1)$.[38] From the above comparison with the gas-electron model potential, we can infer that improvements in the $v_{\mathrm{NH}}=0$ PES are likely to give changes of 5%–10% in some of the cross sections.

ACKNOWLEDGEMENTS

M.M. acknowledges financial support from the Schweizerischer Nationalfonds through a Forderungsprofessur. Most scattering calculations were performed at the IDRIS-CNRS (Institut du developpement et des ressources en informatique scientifique de Centre National de la Recherche Scientifique) under project 041472-CP:4.

[1] B. E. Turner and P. Thaddeus, Astrophys. J. **211**, 755 (1977).
[2] B. E. Womack, L. M. Ziurys, and S. Wyckoff, Astrophys. J. **387**, 417 (1992).
[3] E. A. Bergin and W. D. Langer, Astrophys. J. **486**, 316 (1997).
[4] Y. Aikawa, N. Ohashi, S. Inutsuka, E. Herbst, and S. Takakuwa, Astrophys. J. **552**, 639 (2001).
[5] P. Caselli, P. J. Benson, P. C. Myers, and M. Tafalla, Astrophys. J. **572**, 238 (2002).
[6] P. Caselli, C. M. Warmsley, M. Tafalla, L. Dore, and P. C. Myers, Astrophys. J. **565**, 344 (2002).
[7] P. Caselli, P. C. Myers, and P. Thaddeus, Astrophys. J. Lett. **455**, L77 (1995).
[8] J. Stutzki and G. Winnewisser, Astron. Astrophys. **144**, 13 (1985).
[9] E. Gonzalez-Alfonso and J. Cernicharo, Astron. Astrophys. **279**, 506 (1993).
[10] S. Green, Astrophys. J. **201**, 366 (1975).
[11] G. C. Corey and F. R. McCourt, J. Phys. Chem. **87**, 2723 (1983).
[12] G. C. Corey and M. H. Alexander, J. Chem. Phys. **88**, 6931 (1988).
[13] A. R. Offer and G. G. Balint-Kurti, J. Chem. Phys. **101**, 10416 (1994).
[14] M. H. Alexander and P. J. Dagdigian, J. Chem. Phys. **83**, 2191 (1985).
[15] J. Stutzki and G. Winnewisser, Astron. Astrophys. **144**, 1 (1985).
[16] T. S. Monteiro and J. Stutzki, Mon. Not. R. Astron. Soc. **221**, 33P (1986).
[17] M. Meuwly and R. J. Bemish, J. Chem. Phys. **106**, 8672 (1997).
[18] M. Meuwly, J. Chem. Phys. **110**, 4347 (1999).
[19] M. Meuwly, J. Chem. Phys. **111**, 2633 (1999).
[20] M. Meuwly, P. P. Wolynec, and E. J. Bieske, J. Chem. Phys. **116**, 4948 (2002).
[21] M. Meuwly, J. Phys. Chem. **104**, 7144 (2000).
[22] E. J. Bieske and O. Dopfer, Chem. Rev. **100**, 3963 (2000).
[23] B. Follmeg, P. Rosmus, and H.-J. Werner, J. Chem. Phys. **93**, 4687 (1990).
[24] MOLPRO is a package of *ab initio* programs written by H.-J. Werner and

J. Chem. Phys., Vol. 121, No. 10, 8 September 2004

P. J. Knowles, with contributions from R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning *et al.*, MOLPRO, Version 2000 (University of Birmingham, Birmingham, 2000).
[25] M. Meuwly and J. M. Hutson, J. Chem. Phys. **110**, 3418 (1998).
[26] T. S. Ho and H. Rabitz, J. Chem. Phys. **104**, 2584 (1996).
[27] R. J. Le Roy, LEVEL computer program, University of Waterloo Chemical Physics, University of Waterloo, 1992.
[28] J. M. Hutson, BOUND computer program, Version 5, distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the UK Engineering and Physical Sciences Research Council, 1993.
[29] J. C. Owrutsky, C. S. Gudeman, C. C. Martner, L. M. Tack, N. H. Rosenbaum, and R. J. Saykally, J. Chem. Phys. **84**, 605 (1986).
[30] M. Meuwly, S. A. Nizkorodov, J. P. Maier, and E. J. Bieske, J. Chem. Phys. **104**, 3876 (1996).
[31] W. Gordy and R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, Techniques of Chemistry Vol 18 (Wiley Interscience, New York, 1984).
[32] J. M. Hutson and S. Green, MOLSCAT *computer code*, Version 14 (Collaborative Computational Project No. 6 of the Science and Engineering Research Council, United Kingdom, 1994).
[33] D. E. Manolopoulos, J. Chem. Phys. **85**, 6425 (1986).
[34] M.-L. Dubernet and A. Grosjean, Astron. Astrophys. **390**, 793 (2002).
[35] A. Grosjean, M.-L. Dubernet, and C. Ceccarelli, Astron. Astrophys. **408**, 1197 (2003).
[36] M. H. Alexander, J. Chem. Phys. **71**, 5212 (1979).
[37] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum* (World Scientific, Singapore, 1988).
[38] M. Meuwly and J. M. Hutson, J. Chem. Phys. **110**, 8338 (1999).

G.2 Article II : Constantes de vitesse de collision de N_2H^+ par He

Mon. Not. R. Astron. Soc. **363,** 1083–1091 (2005) doi:10.1111/j.1365-2966.2005.09542.x

Collisional excitation rate coefficients of N_2H^+ by He

F. Daniel,[1★] M.-L. Dubernet,[1★] M. Meuwly,[2] J. Cernicharo[3] and L. Pagani[1]

[1]*Observatoire de Paris-Meudon, LERMA UMR CNRS 8112, 5, Place Jules Janssen, F-92195 Meudon Cedex, France*
[2]*Department of Chemistry, University of Basel, Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel, Switzerland*
[3]*DAMIR-IEM-CSIC, C/Serrano, 113-121, 28006 Madrid, Spain*

Accepted 2005 August 18. Received 2005 August 18; in original form 2005 April 11

ABSTRACT

Using a recoupling technique with close-coupling spin-free calculations de-excitation rate coefficients are obtained among hyperfine transitions for He colliding with N_2H^+. A recently determined potential energy surface suitable for scattering calculations is used to investigate rate coefficients for temperatures between 5 and 50 K, and for the seven lowest rotational levels of N_2H^+. Fitting functions are provided for the Maxwellian averaged opacity tensors and for the rotational de-excitation collisional rate coefficients. The fitting functions for the opacity tensors can be used to calculate hyperfine (de)-excitation rate coefficients among elastic and inelastic rotational levels, and among the corresponding magnetic sublevels of the hyperfine structure. Certain dynamical approximations are investigated and found to be invalid.

Key words: molecular data – molecular processes – methods: numerical – ISM: molecules.

1 INTRODUCTION

Together with HCO^+, N_2H^+ was one of the first molecular ions detected in interstellar space (Thaddeus & Turner 1975). The $J = 1 - 0$ line of this species has been extensively observed towards cold dark clouds and protostellar cores in order to characterize the physical conditions of the gas (Bergin et al. 2002; Tafalla et al. 2004; Hotzel, Harju & Walmsley 2004; Belloche et al. 2002; Caselli et al. 2002). These observations indicate that N_2H^+ traces the highest density regions of dark clouds. Unlike CO and other molecular species, it seems that N_2H^+ is less depleted on to dust grain surfaces, which is probably related to the fact that N_2, the chemical precursor of N_2H^+, is more volatile than CO and condensates at lower temperatures than carbon monoxide. In addition, the complex hyperfine structure of N_2H^+ always allows at least one of the hyperfine line components to be optically thin. This allows the study of the innermost regions of cold dark clouds contrary to the large opacities that affect other molecular ions such as HCO^+ (Cernicharo & Guelin 1987).

The presence of many components in the line profile of the $J = 1 - 0$ line (and also in higher-J rotational lines) should permit one to model the physical conditions and the physical structure of the clouds better than from single line profile observations (HCO^+ or CS for example). However, only very crude estimates have been obtained so far for these parameters due to the lack of collisional rates between N_2H^+ and molecular hydrogen (or helium). The observational data indicate some hyperfine intensity anomalies that could be due to selective collisional processes or to radiative transfer effects [see Gonzalez-Alfonso & Cernicharo (1993), for the interpretation of the hyperfine intensities of HCN in dark clouds]. It is clear that in order to interpret and to model the observations of N_2H^+, the state-to-state collisional rates of this molecule with H_2 and He are required by the experimentalists. This information will be even more necessary when ALMA (Atacama Large Millimeter Array) will provide high angular resolution and high-sensitivity observations of protostellar cores in several rotational lines of N_2H^+. N_2H^+ has been also detected in warm molecular clouds where the lines are broader and very strong. In these objects only the hyperfine structure due to the outer N atom could be observed as the splitting produced by the inner N atom is lower than the intrinsic line width. Nevertheless, to correctly model the emerging intensity from N_2H^+ in these clouds, astronomers require a complete set of state-to-state collisional rates. From an astrophysical point of view, collisional rates for N_2H^+ for kinetic temperatures applying to cold dark clouds and warm molecular clouds, 5–50 K, are needed.

In a previous paper (Daniel, Dubernet & Meuwly 2004) a new potential energy surface for the He–N_2H^+ system has been reported and the formalism to calculate collisional excitation cross-sections between N_2H^+ hyperfine levels and propensity rules among hyperfine cross-sections has been discussed in detail. The cross-sections between hyperfine levels were obtained using a recoupling technique for the case of two nuclear spins and were expressed in terms of opacity tensors calculated with a close-coupling (CC) method. In the present paper we provide the fits to the collisional de-excitation rate coefficients for rotational transitions among the lowest seven rotational levels of N_2H^+ in collision with He, and the fits to the Maxwellian average of the opacity tensors. The latter can be used to obtain the de-excitation rate coefficients among hyperfine levels and among magnetic sublevels of the hyperfine structure in the

★E-mail: fabien.daniel@obspm.fr (FD); marie-lise.dubernet@obspm.fr (MLD)

temperature range from 5 to 50 K, for both inelastic and elastic rotational transitions. These data are of central interest to the astronomy community.

This work is structured as follows. Section 2 discusses the hyperfine energy levels of N_2H^+, the methodology used to obtain the rate coefficients and their analytical representation. Section 3 presents comparisons between our rotational de-excitation rate coefficients and those calculated previously, and addresses the issue of the validity of simpler approaches.

2 METHODOLOGY

The energy levels of N_2H^+ are characterized with the quantum numbers j, F_1 and F, where j is the rotational quantum number, F_1 results from the coupling of $\hat{j}$ with $\hat{I}_1(\hat{F}_1 = \hat{j} + \hat{I}_1)$ where $I_1 = 1$ is the nuclear spin of the outer nitrogen, and $\hat{F} = \hat{F}_1 + \hat{I}_2$ with $I_2 = 1$ the nuclear spin of the inner nitrogen. F is the only good quantum number, although the mixing between different j and F_1 components is very small, so that the energy levels are still well characterized by j and F_1. The external nucleus induces the largest splittings because its coupling constants are larger than those of the internal nucleus. The hyperfine energy levels can be found by diagonalizing the molecular Hamiltonian $H_{\rm mol} = B\hat{j}^2 - D\hat{j}^4 + H_{\rm coupling}$, where B and D are the rotational and centrifugal distortion constants of the molecule and $H_{\rm coupling}$ is the effective nuclear coupling Hamiltonian (Caselli, Myers & Thaddeus 1995; Gordy & Cook 1984):

$$H_{\rm coupling} = \sum_{k=1}^{2} \left\{ \frac{(eQq_{j'j})_k}{2I_k(2I_k-1)j(2j-1)} \times \left[3(\boldsymbol{I}_k\cdot\boldsymbol{j})^2 + \frac{3}{2}(\boldsymbol{I}_k\cdot\boldsymbol{j}) - \boldsymbol{I}_k^2\cdot\boldsymbol{j}^2 \right] + (C_j)_k(\boldsymbol{I}_k\cdot\boldsymbol{j}) \right\} \quad (1)$$

The $eQq_{j'j}$ and C_j coefficients are coupling coefficients which depend on the moments of inertia of the molecule. They are related to the electrostatic quadrupolar and magnetic dipolar coupling constants. Energy levels shown in Table 1 are obtained with new rotational and coupling constants based on the observations of Caselli et al. (1995) and provided by P. Caselli & L. Dore (private communication). For each rotational level ($j > 1$) there are nine hyperfine levels. Table 1 gives the hyperfine energy levels with their quantum labelling.

Hyperfine de-excitation rate coefficients can be obtained from a Maxwellian average either of the hyperfine de-excitation cross-sections or from equation (15) of Daniel et al. (2004), namely:

$$R_{jF_1F\to j'F_1'F'}(T) = \frac{1}{[F]}\sum_K \left\langle \frac{\pi}{k^2} P^K_{jF_1F,j'F_1'F'} \right\rangle_T \quad (2)$$

with $[F] = 2F + 1$,

$$\left\langle \frac{\pi}{k^2} P^K_{jF_1F,j'F_1'F'} \right\rangle_T = [F_1F_1'FF'] \begin{Bmatrix} j & j' & K \\ F_1' & F_1 & I_1 \end{Bmatrix}^2 \times \begin{Bmatrix} F_1 & F_1' & K \\ F' & F & I_2 \end{Bmatrix}^2 \left\langle \frac{\pi}{k^2} P^K_{jj'} \right\rangle_T \quad (3)$$

and

$$\left\langle \frac{\pi}{k^2} P^K_{jj'} \right\rangle_T = \sqrt{\frac{8}{\mu\pi}}(k_BT)^{-3/2}\frac{\hbar^2}{2\mu} \times \int_0^\infty P^K_{jj'}(E)\mathrm{e}^{-E/(k_BT)}\,\mathrm{d}E \quad (4)$$

The Maxwellian average opacity factors $\langle \pi/k^2 P^K_{jj'}\rangle_T$ can additionally be used to calculate the rotational de-excitation rate coefficients which correspond to a sum of the $\langle \pi/k^2 P^K_{jj'}\rangle_T$ over all values of K respecting the triangulation rules $|j' - j| \leqslant K \leqslant j' + j$, as well as to obtain the de-excitation rate coefficients among magnetic sublevels of the hyperfine energy structure:

$$R_{jF_1FM_F\to j'F_1'F'M_{F'}}(T) = \sum_K \begin{pmatrix} F' & F & K \\ -M_{F'} & M_F & M_{F'} - M_F \end{pmatrix}^2 \times \left\langle \frac{\pi}{k^2} P^K_{jF_1F,j'F_1'F'} \right\rangle_T \quad (5)$$

Table 1. Energy levels (in MHz) of the hyperfine structure of N_2H^+ for rotational levels j up to 7.

j	F_1	F	E(MHz)	j	F_1	F	E(MHz)	j	F_1	F	E(MHz)
0	1	2	0.0000	3	4	4	559030.0476	5	4	5	1397528.1846
0	1	1	0.0000	3	4	5	559030.4957	5	4	3	1397528.1979
0	1	0	0.0000	3	4	3	559030.5533	6	6	6	1956491.9348
1	1	0	93171.6167	3	2	2	559030.6708	6	6	5	1956492.4006
1	1	2	93171.9134	3	2	3	559031.0470	6	6	7	1956492.4368
1	1	1	93172.0484	3	2	1	559031.1749	6	7	7	1956494.0034
1	2	2	93173.4755	4	4	4	931700.6052	6	5	5	1956494.1900
1	2	3	93173.7723	4	4	5	931701.0433	6	7	6	1956494.4822
1	2	1	93173.9626	4	4	3	931701.0673	6	7	8	1956494.5253
1	0	1	93176.2608	4	5	5	931702.5885	6	5	4	1956494.6758
2	2	2	279516.4477	4	3	3	931702.9983	6	5	6	1956494.6989
2	2	3	279516.7030	4	5	6	931703.0686	7	7	7	2608587.5742
2	2	1	279516.7694	4	5	4	931703.0866	7	7	6	2608588.0344
2	3	3	279518.2351	4	3	4	931703.4423	7	7	8	2608588.0970
2	3	4	279518.6326	4	3	2	931703.5023	7	8	8	2608589.6732
2	3	2	279518.7426	5	5	5	1397525.3911	7	6	6	2608589.7877
2	1	1	279519.3252	5	5	4	1397525.8591	7	8	7	2608590.1420
2	1	2	279519.5369	5	5	6	1397525.8665	7	8	9	2608590.2109
2	1	0	279519.7891	5	6	6	1397527.4227	7	6	5	2608590.2628
3	3	3	559028.1346	5	4	4	1397527.7020	7	6	7	2608590.3168
3	3	4	559028.5123	5	6	5	1397527.9114				
3	3	2	559028.5682	5	6	7	1397527.9260				

Table 2. Coefficients $a^{(n)}_{j\to j'}$ ($n = 0$ to 5) of the polynomial fit (equation 6) to the rotational de-excitation rate coefficients. The excitation rate coefficients can be obtained by detailed balance.

j	j'	$a^n_{j\to j'}$					
		$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$
1	0	−9.931706	3.584804	−15.245108	33.839460	v−39.761834	16.655935
2	0	−9.811589	−5.691305	44.991466	−124.652942	139.711954	− 62.506917
3	0	−9.703441	−6.115553	43.305612	−124.023772	132.667058	− 60.521182
4	0	−10.060580	−0.384860	9.452541	−45.250728	29.831037	− 13.053514
5	0	−9.914293	0.738966	2.475379	−38.456589	7.891508	− 0.783440
6	0	−11.235536	12.801354	−40.272715	25.981939	−58.097044	21.013021
2	1	−9.284383	−5.957078	31.853595	−76.694685	78.369354	− 32.850466
3	1	−9.710740	−5.659005	39.895739	−111.195971	114.754040	− 49.378675
4	1	−9.528845	−5.485833	32.115275	−94.487472	85.008060	− 36.055763
5	1	−10.435428	4.378629	−6.786280	−27.477417	9.199626	− 5.914749
6	1	−10.100113	−0.087679	15.952518	−93.914494	72.194758	− 34.155143
3	2	−8.641272	−12.121146	52.195977	−110.173405	101.011094	− 38.475871
4	2	−10.293658	3.347989	−4.485154	−14.710317	6.387723	− 3.593830
5	2	−10.005844	−1.692313	24.355069	−99.644211	98.894073	− 47.195501
6	2	−10.268921	1.962685	3.468399	−58.655788	35.118357	− 17.186366
4	3	−9.140001	−7.641835	39.265680	−98.746972	100.371910	− 43.118890
5	3	−10.113276	1.028055	5.001249	−41.453097	34.745597	− 17.402125
6	3	−10.530111	5.456132	−14.229747	−13.638065	−4.539801	− 2.022254
5	4	−9.567617	−1.037751	0.211778	−2.149343	−15.493934	9.328017
6	4	−10.536518	6.101161	−20.004927	10.915303	−25.851330	8.086110
6	5	−9.341221	−3.281233	5.684067	−7.346877	−20.243780	14.433165

The Maxwellian average opacity factors are obtained using an analytical integration, and the opacity factors are interpolated by straight lines between calculated values. The latter calculations are carried out over essentially the entire energy range spanned by the Boltzmann distributions, i.e. up to 400 cm^{-1} in total energy. The number of energy points is carefully monitored to correctly reproduce all resonances in the opacity factors.

The rotational and hyperfine excitation rate coefficients can be obtained from the usual detailed balance equation with rotational energy levels calculated from $E_j = Bj(j + 1)$, where $B = 1.55397$ cm^{-1} $\equiv$ 46586.85 MHz is the rotational constant used in Daniel et al. (2004) and with hyperfine energy levels given in Table 1. It should be noted that hyperfine de-excitation rate coefficients are completely independent of the hyperfine energy values.

For rapid evaluation, the rotational de-excitation rate coefficients have been fitted by the analytical form used by Balakrishnan, Forrey & Dalgarno (1999), Dubernet & Grosjean (2002) and Grosjean, Dubernet & Ceccarelli (2003):

$$\log_{10} R(j \to j')(T) = \sum_{n=0}^{N} a^{(n)}_{j\to j'}\, x^n \tag{6}$$

where $x = 1/T^{1/3}$ and where the coefficients $a^{(n)}_{j\to j'}$ are provided in Table 2.

Rather than fitting the hyperfine de-excitation rate coefficients, it is faster to fit the Maxwellian average opacity factors and to reconstruct the hyperfine de-excitation rate coefficients with equations (3) and (2). The Maxwellian average opacity factors are fitted with the same analytical form:

$$\log_{10} \left\langle \frac{\pi}{k^2} P^K_{jj'} \right\rangle_T = \sum_{n=0}^{N} a^{(K,n)}_{j'\to j}\, x^n \tag{7}$$

The coefficients $a^{(K,n)}_{j\to j'}$ are given in Tables 3, 4 and 5 for all transitions among the seven lowest rotational levels. A fifth-order polynomial is required to cover the entire range of temperature and to provide a fitting error better than 0.1 per cent both on rate coefficients and on average opacity factors. Other analytical functions have been tried and were not able to reproduce the data as accurately as the chosen analytical function on the whole range of temperature. These fits are only valid in the temperature range from 5 to 50 K and they should not be used for extrapolation.

3 DISCUSSION

3.1 Rotational rate coefficients: comparison with Green's results

Up until now the only available rate coefficients for N_2H^+ excited by He were pure rotational excitation rate coefficients calculated by Green (1975), using a gas-electron model for the potential energy surface (PES). In previous work (Daniel et al. 2004) the influence of using a state-of-the art potential energy surface to calculate rotational excitation cross-sections was assessed by comparing with earlier results from Green (1975). The recent PES is well-suited for scattering calculations because it is extended to short enough He–N_2H^+ distances. Its reliability has been assessed by comparing energies of bound states and rotational constants with experimental data (Meuwly et al. 1996). Tables 6 and 7 give our calculated rotational de-excitation rates along with the percentage difference from Green's values (Green 1975). The percentage differences are larger for transitions with large Δj and varies in the range from a few per cent to 100 per cent. Overall the new rates are larger for all transitions and the differences decrease with increasing temperature. For the low Δj transitions, the differences are mainly due to different resonance features. It is known that the potential energy surface based on the gas-electron model is not of quantitative accuracy around the potential well. The differences for high Δj transitions are mainly sensitive to the choice of a larger basis set of rotational channels (including closed channels) in our computation.

Table 3. Coefficients $a^{(K,n)}_{j\to j'}$ ($n = 0$ to 6) of the polynomial fit (equation 7) to the Maxwellian average opacity factors $\langle \pi/k^2 P^K_{jj'}\rangle_T$ of equation (4). This table provides coefficients for transitions with j' up to 2.

$j' \to j$	K	$a^n_{j\to j'}$						
		$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$
0→ 0	0	0.224652	−11.769989	20.633469	−70.946168	130.897913	−126.442227	48.294301
1→ 0	1	0.317528	−14.817216	34.468780	−117.895704	223.002144	−223.028340	89.615035
2→ 0	2	0.641588	−19.672911	56.582898	−161.796896	256.159507	−229.090602	84.276222
3→ 0	3	0.685694	−20.234173	60.329621	−177.139515	281.579488	−259.800748	95.549266
4→ 0	4	0.315885	−14.914960	30.261682	−92.271336	141.991810	−151.413746	59.048280
5→ 0	5	−0.404248	−3.699048	−38.522972	132.891198	−278.692177	240.603933	−93.411997
6→ 0	6	−0.184607	−8.398788	−5.113934	19.190429	−83.492258	47.924680	−21.165793
	0	−0.038028	−7.062341	−6.773341	19.931368	−34.863568	27.207158	−8.876037
1→ 1	1	−0.119958	−10.806060	12.711101	−45.354382	78.920715	−75.193412	29.129175
	2	0.143585	−13.415930	28.501958	−96.899688	183.113583	−184.686769	74.510412
	1	−0.627344	1.659720	−74.658573	249.777190	−456.507432	419.428387	−158.054778
2→ 1	2	−0.141482	−10.752620	16.350426	−72.559600	153.466935	−173.200292	74.159681
	3	0.548207	−19.064565	58.497662	−180.496857	302.421503	−278.299604	103.824031
	2	0.012695	−9.634609	−2.999673	14.907227	−33.290774	5.069297	6.066027
3→ 1	3	0.018904	−12.242223	17.897211	−54.285460	77.164114	−79.429947	30.442760
	4	0.882992	−22.423706	68.546831	−185.176675	264.560880	−218.657440	71.968269
	3	0.919001	−22.181387	65.748444	−179.667170	253.278418	−220.144493	74.411481
4→ 1	4	0.104594	−13.723271	27.933690	−90.233523	136.912539	−140.191992	51.244624
	5	−0.534719	−1.470136	−50.913150	163.819194	−303.280610	252.024892	−90.591332
	4	−0.430158	−1.947988	−56.366928	206.399909	−432.069736	400.257128	−159.440413
5→ 1	5	−0.011153	−11.612973	13.107418	−34.629007	10.196988	−15.334133	−1.547148
	6	−0.219132	−7.857610	−6.128826	15.651229	−51.048931	15.275948	−4.036348
	5	−0.202140	−6.492579	−21.724189	84.844327	−216.916271	181.482168	−73.543919
6→ 1	6	0.081935	−13.470045	27.616337	−91.249366	112.854530	−130.409980	44.058768
	7	0.579619	−18.567728	48.604497	−131.256114	156.959857	−159.348317	53.648888
	0	−0.015458	−7.289588	−3.505112	8.948613	−21.141512	14.227386	−5.339242
	1	0.204187	−16.529186	59.812823	−241.371480	494.845639	−521.402093	216.194868
2→ 2	2	0.392767	−15.763637	32.554267	−79.545298	92.751924	−55.718608	8.870803
	3	−0.196907	−8.645444	−4.680708	25.267741	−69.138556	71.813460	−30.828878
	4	0.750100	−22.069520	75.668372	−225.563151	362.814946	−315.914956	110.840849
	1	−1.601704	16.156686	−157.598622	489.154505	−837.476810	727.154184	−262.468543
	2	0.269296	−16.587115	50.721086	−179.299116	325.776623	−327.432453	129.059292
3→ 2	3	0.663933	−19.815956	56.666101	−161.537140	245.874196	−219.993251	78.702984
	4	0.163877	−14.236849	28.911554	−82.133746	111.379765	−93.991171	28.790659
	5	−0.619306	0.621071	−67.318709	223.606258	−406.410223	358.273794	−132.168280
	2	−0.008224	−8.490692	−12.257808	49.709914	−119.372019	97.430493	−36.858104
	3	−0.135999	−9.153425	−1.577198	2.591092	−22.076777	2.166082	−1.466078
4→ 2	4	0.417724	−15.725771	29.833850	−68.573181	57.117349	−35.817399	2.710510
	5	0.036589	−12.043772	16.838365	−52.428612	67.121436	−74.084451	25.791576
	6	−0.412643	−4.817803	−24.126276	72.249767	−137.664295	99.125459	−33.393601
	3	0.285644	−12.149210	3.440859	22.470664	−122.692628	128.315848	−61.129188
	4	0.089440	−12.016651	12.382352	−28.118396	−5.904017	3.474520	−9.838076
5→ 2	5	0.120362	−12.005237	13.664620	−32.206639	2.512658	−6.057165	−5.527252
	6	−0.073138	−10.429199	7.252928	−19.376440	−5.637457	−13.553491	2.588218
	7	0.723866	−21.624321	72.462009	−218.177508	338.170505	−329.262732	122.502447
	4	0.142703	−10.608046	−1.432229	26.073558	−118.648107	94.286172	−41.739736
	5	0.000828	−11.691131	17.525660	−65.350650	84.040080	−121.503675	47.579579
6→ 2	6	−0.034823	−11.386331	16.930639	−63.131294	77.139375	−109.723172	40.677520
	7	−0.108592	−9.808575	1.887332	1.254130	−61.184357	31.096121	−14.715504
	8	−0.264640	−4.659464	−41.621809	162.726624	−366.626342	324.797002	−128.856580

Table 4. Coefficients $a^{(K,n)}_{j\to j'}$ ($n = 0$ to 6) of the polynomial fit (equation (7)) to the Maxwellian average opacity factors $\langle \pi/k^2 P^K_{jj'}\rangle_T$ of equation (4). This table provides coefficients for transitions with j' from 3 to 4.

	0	−0.087151	−6.088264	−9.643804	26.981575	−54.912255	35.570419	−11.584130
	1	−0.603084	−5.583048	5.513822	−116.388505	349.365901	−456.499015	212.511095
	2	0.333283	−13.453642	13.632239	−17.249547	−13.045354	18.649942	−10.334200
3→ 3	3	0.100156	−13.496707	30.700192	−115.740507	216.601885	−229.816423	93.525410
	4	0.688692	−21.333225	73.297977	−233.462046	398.624594	−378.744781	143.422899
	5	0.010386	−11.311673	11.390918	−31.470216	34.544760	−37.211482	12.791459
	6	−0.370001	−6.110609	−10.990071	15.148969	−7.830331	−28.845994	19.190886
	1	−0.310600	−5.258339	−12.402284	−13.795524	85.295648	−155.174792	75.891451
	2	−0.176815	−9.194438	5.128459	−40.579935	85.908095	−121.551560	52.855537
	3	0.868394	−23.213608	81.155830	−250.759698	407.118143	−383.235995	142.717153
4→ 3	4	0.248090	−14.775426	31.220503	−91.372804	120.783930	−112.669424	38.051804
	5	−0.259699	−5.730353	−27.271089	100.561557	−214.522861	191.319889	−75.124128
	6	−0.098593	−9.984892	5.911570	−16.649026	3.135972	−15.899933	4.777226
	7	0.561348	−19.660510	62.965269	−190.786178	298.044071	−278.102399	100.723719
	2	0.247550	−12.436478	14.704238	−46.149676	51.431643	−71.470704	24.933313
	3	0.145239	−13.776378	32.023756	−125.841697	231.370712	−272.177782	113.203866
	4	0.164895	−11.834601	7.112760	1.486308	−74.257843	75.471132	−38.585350
5→ 3	5	0.464812	−19.392625	70.281820	−247.866778	432.877221	−439.772591	168.563560
	6	−0.043952	−10.821678	11.224992	−37.909143	35.600250	−56.100407	19.840822
	7	−0.160588	−8.714283	−5.552758	28.016490	−95.709343	70.094191	−27.438844
	8	0.049912	−8.057251	−27.623674	129.011454	−307.276752	289.858039	−119.062637
	3	0.209139	−10.713853	−3.516652	32.625253	−125.605710	99.244663	−44.571551
	4	0.032458	−11.797069	18.431990	−75.577811	118.269741	−165.527932	67.547510
	5	0.059063	−12.030779	19.978004	−71.320132	91.630635	−125.815215	48.497426
6→ 3	6	−0.286365	−7.875011	−2.320053	−11.586336	5.622000	−65.322869	32.757659
	7	0.670727	−20.702653	64.813081	−188.746128	246.893824	−221.224678	67.447357
	8	−0.097729	−9.546685	−2.245470	17.609292	−93.719829	63.754627	−27.450202
	9	−0.505848	−3.713049	−34.734745	105.901607	−219.891595	157.472282	−56.221403
	0	−0.005854	−7.284202	−1.203138	−0.635349	−14.640032	−7.793579	4.475816
	1	−3.936578	49.536188	−358.249133	1111.311770	-1903.162116	1663.552939	−600.705095
	2	0.237601	−16.353759	62.293725	−271.123217	579.685704	−658.982498	286.823506
	3	0.564148	−18.611138	51.181314	−149.661204	215.211734	−190.972778	63.462833
4→ 4	4	0.256162	−15.267464	42.789215	−163.668242	315.193189	−350.980600	148.314838
	5	0.301331	−16.666618	53.284749	−194.699530	353.807164	−364.546126	143.426363
	6	−0.144679	−8.809647	−3.998415	21.840605	−80.715784	74.923023	−33.675155
	7	0.082388	−12.733608	21.811753	−65.148168	79.512684	−78.748802	25.785652
	8	0.610474	−16.194172	18.803344	−5.450635	−90.802428	121.453960	−60.637595
	1	−1.173814	4.097730	−41.710821	−23.504657	286.409932	−524.195664	276.988985
	2	−0.165727	−7.386313	−14.947999	45.170183	−107.291560	74.223188	−29.971518
	3	−0.013106	−8.541183	−14.835728	69.200628	−181.453187	159.419522	−64.217781
	4	0.053023	−12.231169	21.764864	−82.593254	130.912203	−157.330237	62.456776
5→ 4	5	−0.267691	−6.738102	−14.580774	43.528044	−102.301751	65.471503	−24.171627
	6	−0.295940	−7.220985	−8.488860	14.874575	−40.269181	−2.175752	5.339309
	7	0.499458	−18.328802	51.289978	−144.883119	180.400502	−151.748162	43.672317
	8	0.190598	−13.714334	22.500510	−62.239966	59.070261	−64.064385	19.138389
	9	−0.624224	−2.132526	−42.665521	123.891024	−228.978328	169.826270	−59.495243
	2	−0.366458	−3.333574	−38.164976	110.380698	−206.703003	125.196892	−37.261198
	3	−0.607648	−0.561627	−58.611630	192.230451	−388.717753	331.963207	−130.630777
	4	0.265992	−14.123106	26.985326	−79.191421	84.569232	−104.085651	35.704623
	5	−0.359760	−5.642319	−20.280287	58.396528	−134.330386	74.931443	−23.202565
6→ 4	6	−0.005344	−11.462373	16.353604	−61.488780	75.974960	−112.039211	43.539990
	7	0.935947	−26.649654	112.328060	−374.786340	627.658714	−614.175525	229.009740
	8	0.461501	−18.818041	61.003486	−199.335822	296.648722	−290.880983	101.444128
	9	0.019863	−11.862812	13.828973	−47.366038	43.261747	−77.812739	29.752385
	10	1.036214	−27.433607	104.789678	−322.510426	506.698484	−488.893048	179.991988

Table 5. Coefficients $a^{(K,n)}_{j\to j'}$ ($n = 0$ to 6) of the polynomial fit (equation 7) to the Maxwellian average opacity factors $\langle \pi/k^2 P^K_{jj'}\rangle_T$ of equation (4). This table provides coefficients for transitions with j' from 5 to 6.

	0	−0.012974	−7.110006	−1.675775	1.274181	−29.247058	−0.541101	0.348546
	1	−2.034684	23.464533	−213.168333	697.090022	-1285.285288	1186.584314	−459.411996
	2	−0.808357	1.969390	−64.462476	178.244162	−295.243157	204.444377	−62.904648
	3	0.579834	−19.072525	58.936133	−195.531094	328.480264	−343.729115	135.732008
	4	−0.160358	−7.658390	−13.111357	51.100128	−138.657407	118.976591	−51.105172
5→ 5	5	−0.452099	−3.995443	−31.068552	93.679259	−185.270247	129.990942	−42.112548
	6	0.064893	−12.776220	26.916781	−102.445638	168.268572	−195.839786	79.627020
	7	0.922436	−26.798664	116.890078	−402.079616	702.637534	−681.257397	256.454066
	8	0.778920	−24.259008	99.759443	−344.285380	597.714894	−584.137215	219.948596
	9	0.197010	−15.129442	37.506312	−133.086762	218.043397	−238.106499	93.489062
	10	0.515174	−20.967250	74.696769	−252.997722	432.994790	−440.706474	171.644144
	1	−3.966852	47.970394	−320.329078	893.366911	-1378.437101	1027.426350	−316.916255
	2	0.132854	−12.494550	23.357566	−101.368725	175.587687	−223.987599	90.749450
	3	0.570507	−17.193067	36.824356	−84.754585	53.703036	−43.456120	2.730828
	4	−0.684911	0.151313	−59.327805	188.347540	−365.506190	288.359023	−103.511068
	5	0.064755	−12.125355	20.295048	−68.840325	79.675122	−106.472559	37.962265
6→ 5	6	−0.632486	−1.234003	−50.536314	161.703600	−326.570804	261.657951	−97.248507
	7	−0.203610	−7.953536	−5.040759	−3.668997	−6.044545	−53.088019	26.134637
	8	0.881886	−27.940379	134.198294	−497.509680	934.687172	−972.967477	389.744966
	9	0.395703	−19.311775	71.891971	−268.530561	481.760350	−514.263216	203.155542
	10	0.351195	−17.306100	45.440462	−144.971251	205.890140	−216.040859	76.731516
	11	1.736617	−31.231176	94.214683	−220.038623	229.436047	−156.345177	28.143003
	0	−0.097197	−5.662817	−10.579469	30.497165	−92.540382	45.935740	−16.653483
	1	−3.286006	39.362975	−287.546973	857.017502	-1457.892424	1243.562140	−453.192903
	2	0.562380	−18.175065	55.299407	−185.529095	296.218406	−316.227930	120.270611
	3	0.377540	−14.392809	20.251752	−36.666775	−25.067002	27.222751	−24.278065
	4	−0.613532	−1.375437	−46.371682	141.900131	−279.376774	208.203580	−73.773412
	5	−0.009806	−10.305333	4.954184	−7.786333	−47.518668	23.799265	−15.277959
6→ 6	6	−0.179020	−7.727442	−10.679998	30.551092	−92.511917	46.645178	−17.835288
	7	−1.494802	12.243631	−135.648924	427.500455	−780.574886	668.448649	−247.813033
	8	−1.810009	16.725559	−159.840209	494.275196	−881.169618	745.213665	−270.668470
	9	−1.198463	4.481203	−72.236837	178.387775	−272.534861	141.904560	−28.342274
	10	0.583481	−21.475097	79.039536	−284.633579	501.863447	−529.566038	208.533669
	11	−0.005931	−12.428011	18.256313	−81.118929	135.682699	−189.939754	79.825520
	12	−0.444481	−4.710422	−36.483954	118.353163	−258.769728	209.480849	−83.131091

Table 6. Our calculated rotational rates at T = 10 K (in units of 10^{-12} cm^3 s^{-1}). Values in bracket give the percentage difference from Green's values (Green 1975). The first column gives the initial levels.

	0		1		2		3		4		5		6	
0	0.00	(0.00)	221.33	(22.46)	81.82	(21.78)	17.36	(23.13)	2.38	(21.80)	0.29	(124.77)	0.02	(142.15)
1	115.44	(22.11)	0.00	(0.00)	118.48	(−1.55)	25.17	(23.94)	3.67	(51.45)	0.49	(73.60)	0.03	(65.47)
2	62.63	(21.75)	173.96	(−1.30)	0.00	(0.00)	66.08	(16.43)	11.02	(24.35)	1.16	(73.31)	0.06	(1.25)
3	36.30	(23.21)	100.96	(23.90)	180.59	(16.44)	0.00	(0.00)	42.44	(16.55)	3.42	(43.67)	0.21	(22.51)
4	23.10	(21.20)	68.38	(51.52)	140.08	(25.35)	197.49	(17.02)	0.00	(0.00)	18.33	(23.52)	1.13	(10.34)
5	21.71	(117.97)	69.29	(74.93)	112.80	(71.85)	121.59	(42.90)	140.18	(23.16)	0.00	(0.00)	9.93	(5.30)
6	22.23	(109.89)	58.28	(62.65)	72.90	(5.82)	91.50	(23.13)	106.30	(9.44)	122.60	(4.88)	0.00	(0.00)

Table 7. Our calculated rotational rates at T = 40 K (in units of 10^{-12} cm^3 s^{-1}). Values in bracket give the relative difference with Green's values (Green 1975). The first column gives the initial levels.

	0		1		2		3		4		5		6	
0	0.00	(0.00)	253.47	(15.71)	138.74	(1.20)	89.26	(−1.10)	49.42	(−12.64)	40.56	(61.27)	21.58	(104.01)
1	94.49	(15.07)	0.00	(0.00)	191.63	(−1.85)	99.75	(8.30)	62.38	(8.64)	42.89	(35.22)	22.13	(59.00)
2	38.81	(1.19)	143.78	(−1.65)	0.00	(0.00)	151.01	(−1.49)	93.99	(25.24)	51.58	(30.17)	22.65	(14.58)
3	24.93	(−1.25)	74.75	(8.37)	150.82	(−1.47)	0.00	(0.00)	143.06	(8.16)	62.43	(29.87)	29.52	(23.58)
4	16.78	(−12.80)	56.82	(8.70)	114.11	(25.65)	173.92	(8.42)	0.00	(0.00)	100.00	(5.91)	43.47	(19.01)
5	19.65	(61.17)	55.74	(34.96)	89.37	(30.10)	108.32	(29.77)	142.79	(5.95)	0.00	(0.00)	76.66	(6.77)
6	17.32	(105.70)	47.65	(60.11)	65.00	(15.27)	84.83	(24.64)	102.73	(19.90)	126.67	(6.69)	0.00	(0.00)

3.2 Hyperfine rate coefficients: comparison with other methods

In the simplest approach used in astrophysical applications (Guilloteau & Baudry 1981), it is assumed that the hyperfine de-excitation rate coefficients are proportional to the degeneracy $(2F' + 1)$ of the final hyperfine level and independent of the initial hyperfine level. This simple method corresponds to a statistical reorientation of the rotational quantum number j after collision (Alexander & Dagdigian 1985) and is not suitable at low temperature as is shown in Fig. 1. Indeed, Fig. 1 shows that for a given j, F_1, F to j', F'_1 transition, the relative behavior of hyperfine rate coefficients among final F' state changes with temperature and the highest rate coefficient is not always the one with the highest final F' state.

If the average opacity factors $\langle \pi/k^2 P^K_{jj'} \rangle_T$ decrease for increasing K, the hyperfine rate coefficients should obey propensity rules given by the behaviour of Wigner-6j coefficients (Daniel et al. 2004), combined with both the range of allowed values for the quantum number F' and the degeneracy factor $(2F' + 1)$. At low temperatures the decrease of the average opacity tensors is not observed and their relative magnitude varies with temperature (see Fig. 2). This explains why the relative ratios of hyperfine rate coefficients associated with a rotational transition $j \rightarrow j'$ vary with temperature (see Fig. 1). Calculations are therefore required to obtain the relative intensities of the two-spin hyperfine rate coefficients. Table 8 gives an example at $T = 20$ K of exceptions to the propensity rules due to Wigner-6j coefficients for the transition $j = 4 \rightarrow j' = 3$.

The second method widely used is the one employed by Neufeld & Green (1994) in the case of HCl–He. They used the Infinite Order Sudden (IOS) formula derived by Corey & McCourt (1983) for one spin [which is similar to the expression found by Varshalovich & Khersonskii (1977)]. Similarly, we derive the formula for the case of two nuclear spins by replacing our CC scattering matrices by IOS matrices in equation (13) of Daniel et al. (2004) and the IOS rate coefficients among hyperfine levels are :

$$R^{\rm IOS}(jF_1F \rightarrow j'F'_1F')(T) = [jj'F_1F'_1F'] \times \sum_K \left\{ \begin{array}{ccc} j & j' & K \\ F'_1 & F_1 & I_1 \end{array} \right\}^2 \times \left\{ \begin{array}{ccc} F_1 & F'_1 & K \\ F' & F & I_2 \end{array} \right\}^2 \times \left(\begin{array}{ccc} j & j' & K \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right)^2 R_K(T), \quad (8)$$

with the fundamental rates $R_K(T)$ given by :

$$R_K(T) = R^{\rm IOS}(0 \rightarrow K) = [K] R^{\rm IOS}(K \rightarrow 0) \quad (9)$$

These formulae apply the IOS approximation to both the rotational and the hyperfine structure. The following observations might cast doubt about the validity of this approach in the case of N_2H^+: (i) it is known that the IOS approximation breaks down when internal energy spacings are large compared with the collision energy, which is certainly the case for the rotational structure at the collision energies of interest here; and (ii) the He–N_2H^+ has a very deep potential well compared to the collision energy and the IOS approximation has been proved to be invalid (Goldflam, Kouri & Green 1977) in such a case because of strong couplings to closed channels (Feshbach resonances). Therefore we implemented an improved method proposed by Neufeld & Green (1994), in which the IOS 'fundamental' rates $R^{\rm IOS}(0 \rightarrow K)$ are replaced by CC 'fundamental rates' $R^{\rm CC}(0 \rightarrow K)$ in equation (8) and where a scaling relationship is used. We also tested the two common ways (Green 1985) often used to obtain de-excitation rate coefficients: either de-dexcitation rate coefficients are obtained using de-excitation fundamental rates $[K]R^{\rm CC}(K \rightarrow 0)$, or excitation rate coefficients are obtained using excitation fundamental rates $R^{\rm CC}(0 \rightarrow K)$ and de-excitation rates are obtained using the detailed balance relationship. In both cases we found that the IOS approximations tend to increase the flux in the

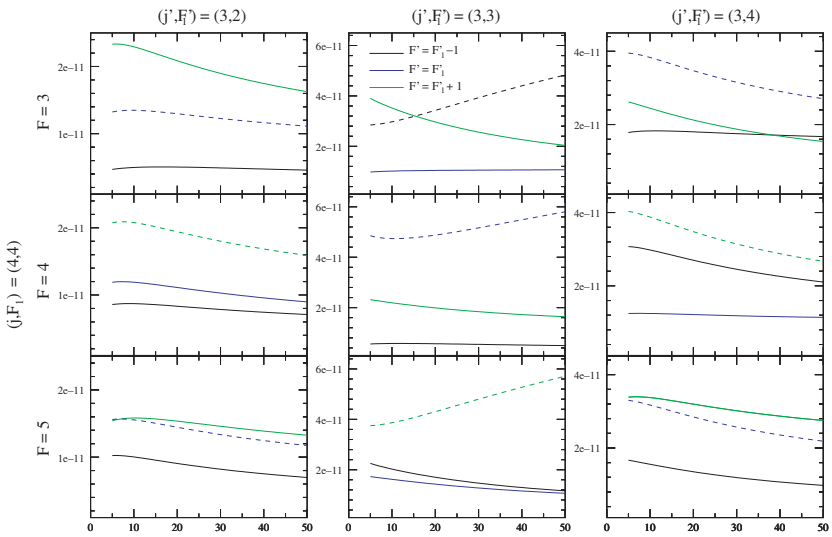


Figure 1. Hyperfine rate coefficients (in $cm^3\ s^{-1}$) as a function of temperature (in K), given by equation (2) from the states $(j, F_1) = (4, 4)$ and $F = 3, 4, 5$ to the states associated with $j' = 3$, i.e. $F'_1 = 2, 3, 4$ and $F' = F'_1 - 1$ (black), F'_1 (blue), $F'_1 + 1$ (green). Each sub-figure corresponds to fixed values of j, F_1, F, j', F'_1. The rate coefficients in dashed lines are the rates expected to be of highest magnitude according to regular propensity rules from the behaviour of Wigner-6j coefficients.

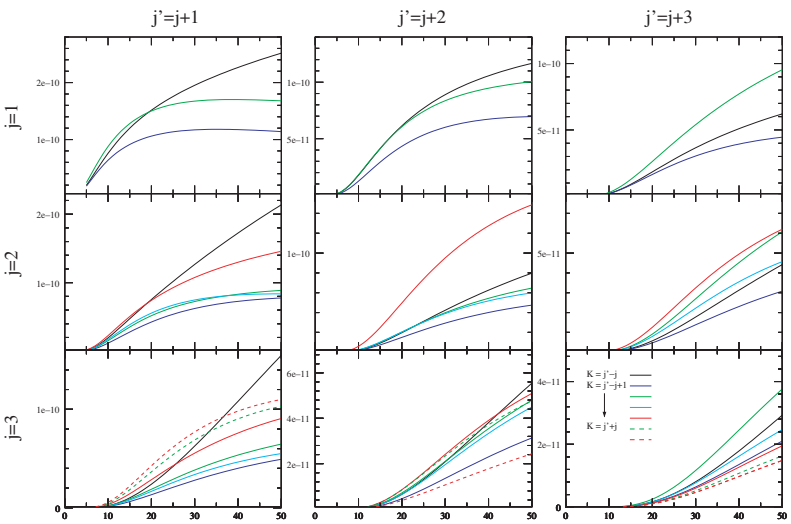


Figure 2. Averaged opacity tensors $\langle \pi/k^2 P^K_{j'j} \rangle_T$ as a function of temperature (in K). They do not decrease with K and their relative magnitude vary with temperature.

Table 8. Hyperfine rate coefficients for the $j = 4 \rightarrow j' = 3$ transition at $T = 20$ K. For given initial F_1, F, and final F'_1, a bold number indicates the largest rate coefficients among the final F', an italic number indicates the expected largest rate coefficients according to propensity rules due to Wigner-6j coefficients behaviours.

			2			3			4	
		1	2	3	2	3	4	3	4	5
3	2	**27.69**	17.56	8.78	8.78	*19.21*	**27.74**	2.74	16.65	**57.95**
3	3	8.39	**28.95**	16.69	13.72	15.98	**26.03**	12.31	29.65	**35.39**
3	4	3.31	9.75	**40.98**	15.41	**20.25**	20.08	**35.69**	27.85	13.80
4	3	5.04	*12.97*	**20.86**	**34.25**	10.42	29.65	18.00	**34.70**	21.23
4	4	8.33	11.12	**19.42**	5.65	**48.77**	19.89	26.99	12.16	**34.78**
4	5	9.06	*14.45*	**15.35**	17.01	14.27	**43.03**	13.51	*28.46*	**31.96**
5	4	1.35	8.50	**33.32**	13.05	**26.59**	17.18	**57.65**	23.85	5.62
5	5	6.04	15.71	**21.42**	19.65	9.36	**27.81**	16.92	**48.89**	21.31
5	6	*15.87*	**17.35**	9.94	8.68	*21.75*	**26.39**	3.11	15.84	**68.18**

$\Delta F = \Delta F_1 = \Delta j$ transitions by a factor of 2 and, that this feature is even stronger when using excitation fundamental rates. It should be noted that the use of the IOS expression of equation (8) associated to the fundamental rates $R^{CC}(0 \rightarrow K)$ is equivalent to approximate the $\langle \pi/k^2 P^K_{jj'} \rangle_T$ given in equation (4) by:

$$\left\langle \frac{\pi}{k^2} P^K_{jj'}(\mathrm{IOS}) \right\rangle_T = [jj'] \begin{pmatrix} j & j' & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 R^{CC}(0 \rightarrow K). \qquad (10)$$

These tensors rapidly decrease with K and vanish except if K has the same parity as $j + j'$, which implies that in the sudden limit the propensity rules are only given by angular algebra. It has been shown above that due to the presence of resonances, the calculated CC $\langle \pi/k^2 P^K_{jj'} \rangle_T$ do not have this straightforward behaviour.

4 SUMMARY

Helium de-excitation rate coefficients have been determined among rotational and hyperfine levels of N_2H^+ using the recoupling technique of Daniel et al. (2004) with CC spin-free calculations. Two simple approaches often used to calculate the same quantities in the absence of hyperfine calculations were assessed. In particular, the scaled IOS approach (Neufeld & Green 1994) was found to provide no good estimate of hyperfine propensity rules due to the presence of Feshbach resonances which is related to the strong attraction in He–N_2H^+. We believe that the scaled IOS approach could become valid for N_2H^+ at higher temperature once the resonance region has a small contribution to the kinetic Boltzmann distribution. This conclusion can be generalized to the determination of fine or hyperfine rate coefficients for all collisional systems. Fits of both the de-excitation rotational rate coefficients and the average opacity factors are provided, they are only valid in the temperature range from 5 to 50 K. Fitting coefficients for transitions among rotational levels up to $j = 6$ and for hyperfine transitions both among elastic and inelastic rotational levels up to $j = 6$, the routine to reconstruct the various rotational and hyperfine rate coefficients can be obtained from the authors (M-LD) and will be made available on the website.[1]

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank P. Caselli and L. Dore for providing their latest results on the hyperfine structure of N_2H^+. Most scattering calculations were performed at the IDRIS-CNRS (Institut du developpement et des ressources en informatique scientifique du

[1] http://www.obspm.fr/basecol

Centre National de la Recherche Scientifique) and CINES under project 041472. MM acknowledges financial support from the Swiss National Science Foundation for a Förderungsprofessur.

REFERENCES

Alexander M. H., Dagdigian P. J., 1985, J. Chem. Phys., 83, 2191
Balakrishnan N., Forrey R. C., Dalgarno A., 1999, ApJ, 514, 520
Belloche A., André P., Despois D., Blinder S., 2002, A&A, 393, 927
Bergin E. A., Alves J., Huard T., Lada C. J., 2002, ApJ, 570, L101
Caselli P., Benson P. J., Myers P. C., Tafalla M., 2002, ApJ, 572, 238
Caselli P., Myers P. C., Thaddeus P., 1995, ApJ, 455, L77+
Cernicharo J., Guelin M., 1987, A&A, 176, 299
Corey G. C., McCourt F. R., 1983, J. Phys. Chem., 87, 2723
Daniel F., Dubernet M.-L., Meuwly M., 2004, J. Chem. Phys., 121, 4540
Dubernet M.-L., Grosjean A., 2002, A&A, 390, 793
Goldflam R., Kouri D. J., Green S., 1977, J. Chem. Phys., 67, 5661
Gonzalez-Alfonso E., Cernicharo J., 1993, A&A, 279, 506
Gordy W., Cook R. L., 1984, Techniques of Chemistry Vol 18, Microwave molecular spectra. Wiley Interscience, New York
Green S., 1975, ApJ, 201, 366
Green S., 1985, J. Phys. Chem., 89, 5289
Grosjean A., Dubernet M.-L., Ceccarelli C., 2003, A&A, 408, 1197
Guilloteau S., Baudry A., 1981, A&A, 97, 213
Hotzel S., Harju J., Walmsley C. M., 2004, A&A, 415, 1065
Meuwly M., Nizkorodov S. A., Maier J. P., Bieske E. J., 1996, J. Chem. Phys., 104, 3876
Neufeld D. A., Green S., 1994, ApJ, 432, 158
Tafalla M., Myers P. C., Caselli P., Walmsley C. M., 2004, A&A, 416, 191
Thaddeus P., Turner B. E., 1975, ApJ, 201, L25
Varshalovich D. A., Khersonskii V. K., 1977, ApJ, 18, 167

This paper has been typeset from a TEX/LATEX file prepared by the author.

G.3 Article III : Excitation de N_2H^+ dans les nuages moléculaires interstellaires. I. Modèles

The Astrophysical Journal, 648:461–471, 2006 September 1

THE EXCITATION OF N_2H^+ IN INTERSTELLAR MOLECULAR CLOUDS. I. MODELS

F. Daniel,[1,2] J. Cernicharo,[1] and M.-L. Dubernet[2]
Received 2006 January 4; accepted 2006 May 9

ABSTRACT

We present large velocity gradient (LVG) and nonlocal radiative transfer calculations involving the rotational and hyperfine structure of the spectrum of N_2H^+, with collisional rate coefficients recently derived by us. The goal of this study is to check the validity of the assumptions made to treat the hyperfine structure and to study the physical mechanisms leading to the observed hyperfine anomalies. We find that the usual hypothesis of identical excitation temperatures for all hyperfine components of the $J = 1$–0 transition is not correct within the range of densities existing in cold dense cores, i.e., a few $10^4 < n(H_2) <$ a few 10^6 cm^{-3}. This is due to different radiative trapping effects in the hyperfine components. Moreover, within this range of densities and considering the typical abundance of N_2H^+, the total opacity of rotational lines has to be derived taking into account the hyperfine structure. The error made when only considering the rotational energy structure can be as large as 100%. Using nonlocal models, we find that, due to saturation, hyperfine anomalies appear as soon as the total opacity of the $J = 1$–0 transition becomes larger than $\simeq$20. Radiative scattering in less dense regions enhances these anomalies and particularly induces a differential increase of the excitation temperatures of the hyperfine components. This process is more effective for the transitions with the highest opacities for which emerging intensities are also reduced by self-absorption effects. These effects are not as critical as in HCO^+ or HCN, but should be taken into account when interpreting the spatial extent of the N_2H^+ emission in dark clouds.

Subject headings: ISM: abundances — ISM: clouds — ISM: molecules — line: formation — line: profiles — molecular processes — radiative transfer

Online material: color figures

1. INTRODUCTION

N_2H^+ was one of the first molecular ions detected in interstellar space (Thaddeus & Turner 1975). The $J = 1$–0 line of this species has been extensively observed toward cold dark clouds and protostellar cores to get some estimates of the physical conditions of the gas (see, e.g., Bergin et al. 2002; Tafalla et al. 2004; Hotzel et al. 2004; Belloche & André 2004; Caselli et al. 2002). These observations indicate that N_2H^+ is a good tracer of the highest density regions of dark clouds. It seems that N_2H^+ is less depleted onto dust grain surfaces than CO and other molecular species. This is probably related to the fact that N_2, the chemical mother species of N_2H^+, is more volatile and condensates at lower temperatures than carbon monoxide. In addition, the complex hyperfine structure of N_2H^+ increases the odds of having at least one optically thin hyperfine line component to probe the innermost regions of these clouds. Therefore, this species is in principle an interesting tool to study cold dark clouds. However, one drawback has been the lack of collisional rate coefficients between N_2H^+ and molecular hydrogen (or helium). The observational data indicate some hyperfine intensity anomalies that could be due to selective collisional processes or to radiative transfer effects (see Gónzalez-Alfonso & Cernicharo 1993 for the analogous case of HCN hyperfine intensities in dark clouds).

For current research, it is clear that astronomers need to know the state-to-state collisional rates of N_2H^+ with H_2 and He. This will be even more necessary for ALMA, due to the much higher angular resolution and higher sensitivity observations that it could provide of protostellar cores in several rotational transitions of N_2H^+ (up to $J = 9$–8).

N_2H^+ has also been detected in warm molecular clouds (e.g., Turner & Thaddeus 1977), where the lines are broader and very strong. In these objects, only the hyperfine structure due to the external N nucleus could be noticed, as the splitting produced by the internal N nucleus is lower than the intrinsic line width. Nevertheless, in order to correctly model the N_2H^+ intensities emerging from these clouds, astronomers need a complete set of state-to-state collisional rate coefficients for high temperatures.

A detailed study on molecular ions excitation was carried out by Green (1975), and a set of collisional rate coefficients for N_2H^+ colliding with He was provided. In that work, the rate coefficients were given for transitions among N_2H^+ rotational energy levels. Recently, Daniel et al. (2005) extended the previous study by computing a new set of collisional rate coefficients for transitions among hyperfine energy levels and using a new potential energy surface. The range of kinetic temperatures is between 5–50 K, and in a future paper, rate coefficients for temperatures up to 300 K will be provided.

This paper is organized as follows: § 2 is devoted to the spectroscopy of N_2H^+. In § 3, we present the results obtained with a large velocity gradient (LVG) model to discuss the treatment of molecular hyperfine transitions. Comparisons with the cases of HCN and HCl are made. In § 4, we present results from nonlocal radiative transfer models applied to N_2H^+ for different cloud structures.

2. SPECTROSCOPY OF N_2H^+

The energy levels of N_2H^+ are characterized by the quantum numbers J (rotational quantum number), F_1, which results from the coupling of $\hat{J}$ with $\hat{I}_1$ ($\hat{F}_1 = \hat{J} + \hat{I}_1$, where $I_1 = 1$ corresponds to the nuclear spin of the outer nitrogen), and F ($\hat{F} = \hat{F}_1 + \hat{I}_2$, where $I_2 = 1$ for the inner nitrogen). We have maintained the

[1] Department of Molecular and Infrared Astrophysics (DAMIR), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), C/ Serrano 121, 28006 Madrid, Spain; daniel@damir.iem.csic.es, cerni@damir.iem.csic.es.

[2] Observatoire de Paris-Meudon, LERMA UMR CNRS 8112, 5, Place Jules Janssen, F-92195 Meudon Cedex, France; marie-lise.dubernet@obspm.fr.

TABLE 1
DATA FOR THE HYPERFINE COMPONENTS OF THE $J = 1$–0 TRANSITION

$(JF_1F)_u$	$(JF_1F)_l$	Frequency (MHz)	A_{ul} (10^{-5} s^{-1})	s_{ul}
110.....	011	93171.617	3.628	0.333
112.....	011	93171.913	0.907	0.417
112.....	012	93171.913	2.721	1.250
111.....	010	93172.048	1.209	0.333
111.....	011	93172.048	0.907	0.250
111.....	012	93172.048	1.512	0.417
122.....	011	93173.475	2.721	1.250
122.....	012	93173.475	0.907	0.417
123.....	012	93173.772	3.628	2.330
121.....	010	93173.963	2.015	0.556
121.....	011	93173.963	1.512	0.417
121.....	012	93173.963	0.101	0.028
101.....	010	93176.261	0.403	0.111
101.....	011	93176.261	1.209	0.333
101.....	012	93176.261	2.016	0.556

NOTE.—Frequencies, Einstein coefficients (A_{ul}), and line strengths (s_{ul}) for the hyperfine components of the $J = 1$–0 transition of N_2H^+, as given by eq. (2) (see text). Index u (l) denotes the initial (final) levels of quantum numbers.

symbols used in Daniel et al. (2004, 2005), except for J. The external nitrogen nucleus induces the largest splitting, since its coupling constants are larger than those of the internal nucleus. Following Gordy & Cook (1984), the hyperfine energy levels can be found by diagonalizing the molecular Hamiltonian $H_{\rm mol} = B\hat{J}^2 - D\hat{J}^4 + H_{\rm coupling}$, where B and D are, respectively, the rotational and centrifugal distortion constants of the molecule, and $H_{\rm coupling}$ is the effective nuclear-coupling Hamiltonian. The Einstein coefficients ($A_{u\to l}$) are given by the equation

$$A_{JF_1F\to J'F_1'F'} = \frac{64\pi^4}{2hc^3}\mu^2\nu^3_{JF_1F\to J'F_1'F'}\frac{J'}{[F]}s_{JF_1F\to J'F_1'F'}, \quad (1)$$

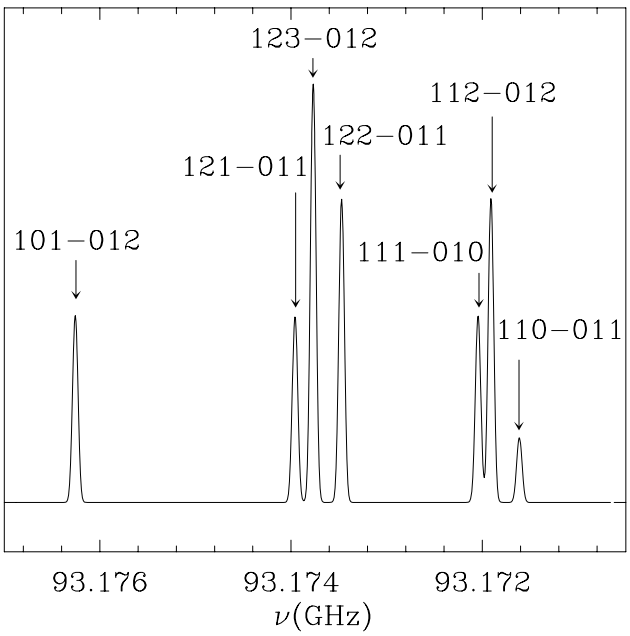


FIG. 1.—Hyperfine transitions associated with $J = 1$–0 in the optically thin case. Each resolved frequency is associated to multiple transitions among hyperfine levels (see text), and the standard labeling of the lines is indicated.

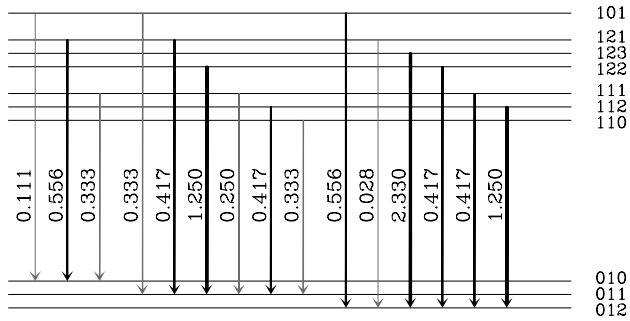


FIG. 2.—Line strengths of the 15 hyperfine components in $J = 1$–0 transition. The thickness of the lines indicates their relative weight compared to the others. Line strengths are normalized in such a way that summing over all initial $J = 1$ levels gives the degeneracy of the final $J = 0$ levels, i.e., five for $JF_1F = 012$, three for $JF_1F = 011$, and one for $JF_1F = 010$. Thus, the sum over all 15 transitions gives the total spin degeneracy.

with the line strengths given by

$$s_{JF_1F\to J'F_1'F'} = [F_1F_1'FF']\begin{Bmatrix} J & F_1 & I_1 \\ F_1' & J' & 1 \end{Bmatrix}^2\begin{Bmatrix} F_1 & F & I_2 \\ F' & F_1' & 1 \end{Bmatrix}^2, \quad (2)$$

where $[x]$ stands for $(2x + 1)$ and $\{.\}$ is the Wigner-6j coefficient. The values adopted for rotational and coupling constants were provided by L. Dore (see Daniel et al. 2004), and were determined following the method described in Caselli et al. (1995). We assume a dipole moment for N_2H^+ of 3.4 ± 0.2 D, as derived experimentally by Havenith et al. (1990). It is in excellent agreement with the value of 3.37 D derived theoretically by Botschwina (1984). The resulting frequencies and line strengths for the $J = 1$–0 transition are given in Table 1. Figure 1 shows the $J = 1$–0 hyperfine components together with their labeling. Figure 2 shows energy diagrams of the $J = 1$ and $J = 0$ hyperfine levels and indicates the line strengths of the hyperfine transitions.

Due to hyperfine interactions, there are nine distinct energy levels for $J > 1$, seven for $J = 1$, and three for $J = 0$. It is worth noting that the three energy levels in $J = 0$ are indistinguishable from a spectroscopic point of view, as their energy splitting is less than 10^{-6} Hz. Thus, although there are actually 15 allowed hyperfine transitions connecting $J = 1$ to $J = 0$, there are only seven resolved features, usually labeled as: 110–011, 112–012 (112–011 and 012), 111–010 (111–010, 011, and 012), 122–011 (122–011 and 012), 123–012, 121–011 (121–010, 011, and 012), and 101–012 (101–010, 011 and 012). Hereafter, we refer to each of the 15 transitions as the "hyperfine component," and use "set of transitions" to refer to each group among the seven groups of blended components, as indicated above.

3. LVG MODELS

3.1. *Effect of Collisional Rate Coefficients*

To date, two sets of collisional rates are available for the rotational structure of N_2H^+, Green (1975) and Daniel et al. (2005).[3] The differences between state-to-state-rate coefficients increase

[3] It was incorrectly stated in Daniel et al. (2004, 2005) that the potential energy surface (PES) used by Green (1975) was calculated under the electron-gas approximation. In fact, as explained in Green (1975), the PES was determined using the self-consistent field approach, which gives accurate results for interacting systems where the charge-induced dipole term is prominent. This is actually the case for the N_2H^+-He system, and explains the agreement between the two sets of collisional rate coefficients for the transitions among the first rotational levels.

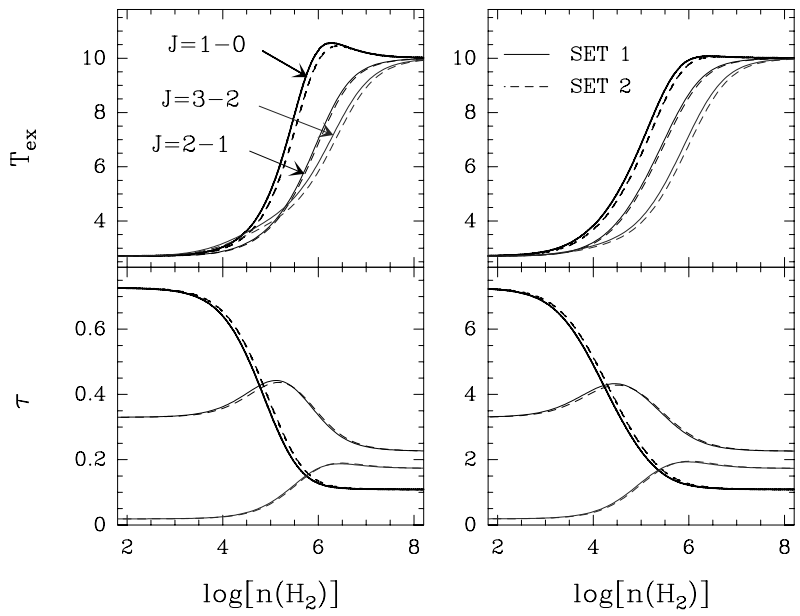


FIG. 3.—Excitation temperatures (T_{ex}) and opacities (τ) obtained with two different sets of collisional rate coefficients and an LVG code for a temperature of $T = 10$ K. Set 1 (*solid lines*) refers to the latest computed rate coefficients (Daniel et al. 2005), and Set 2 (*dashed lines*) to the previously available one (Green 1975). Left and right panels correspond to N_2H^+ column densities of, respectively, 10^{12} and 10^{13} cm^{-2}. A systematic velocity field of 1 km s^{-1} has been assumed for the cloud.

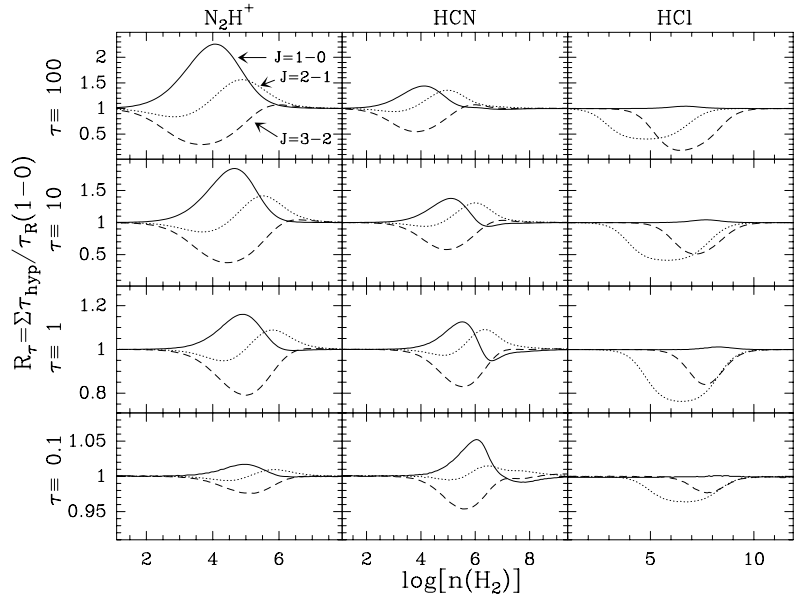


FIG. 4.—Ratio between the opacities of the $J = 1$–0 (*solid lines*), $J = 2$–1 (*dotted lines*), and $J = 3$–2 (*dashed lines*)- rotational lines, R_τ, determined with and without hyperfine description for three molecules presenting hyperfine structure: N_2H^+ (*left panels*), HCN (*central panels*), and HCl (*right panels*). For each molecule, the column densities are such that, at $T = 10$ K, opacities of the $J = 1$–0 lines are $\tau(1-0) \sim 0.1$, 1, 10, and 100. The column densities are, respectively: $N(N_2H^+) \simeq 2.2\times10^{11}$, 2.3×10^{12}, 2.5×10^{13}, and 2.0×10^{14} cm^{-2}/(km s^{-1} pc^{-1}); N(HCN) $\simeq 3.7\times10^{11}$, 3.0×10^{12}, 2.5×10^{13}, and 3.4×10^{14} cm^{-2}/(km s^{-1} pc^{-1}); N(HCl) $\simeq 8.5\times10^{11}$, 6.9×10^{12}, 7.3×10^{13}, and 7.7×10^{14} cm^{-2}/(km s^{-1} pc^{-1}).

with both ΔJ and J, as discussed in Daniel et al. (2005). Figure 3 compares opacities and excitation temperatures obtained using the two different sets in the same LVG code. There is agreement within a few percent, and the main differences are largely due to changes in critical densities. At 10 K, the rate coefficients for $\Delta J = 1$ agree within 20%, and the critical densities for the radiative lines differ by a similar factor in the opposite sense. In particular, the rate coefficient for the transition $J = 1$–0 is 22% higher using the results of Daniel et al. (2005), and the derived critical density is 22% smaller. In other words, the recently derived rate coefficients make this transition thermalized at slightly lower densities.

For densities below 10^4 cm^{-3}, the excitation temperature of the $J = 1$–0 line would be very close to the cosmic background temperature, due to the high dipole moment of N_2H^+ and the high critical densities (see Fig. 3). However, for column densities as low as 10^{12} cm^{-2} (Fig. 3, *left panels*), the opacity of the $J = 1$–0 and $J = 2$–1 lines would be large enough to produce significant absorption effects on the radiation emerging from the inner and denser regions of the clouds. It is difficult to estimate from emission measurements the abundance of N_2H^+ in these low-density regions. However, by observing the $J = 2$–1 and $J = 3$–2 lines, it may be possible to assess the effect of the external layers of the cloud on the emerging profiles of the low-J lines of N_2H^+, and thus to indirectly determine the spatial repartition in N_2H^+ abundance. This effect will be discussed in detail below.

3.2. *LVG Treatment of Hyperfine Transitions*

The LVG model used for the simulations presented in this work takes into account all possible collisional and radiative transitions among hyperfine levels. Nevertheless, it does not account for local overlap, and in particular, the 15 transitions associated with the $J = 1$–0 line are treated independently. In order to check the effect of the hyperfine structure, we performed calculations with and without it for three species, HCl, HCN, and N_2H^+. Figure 4 shows, for the three species, the ratio of the summed opacities of the hyperfine components, $\tau(1\text{–}0) = \Sigma\tau_i$, to the opacity of the unsplitted rotational transition, $\tau_R(1\text{–}0)$. This ratio will be referred to as $R_\tau = \tau(1\text{–}0)/\tau_R(1\text{–}0)$. The range of $\tau(1\text{–}0)$ explored is 0.1–100. This figure reveals differences between the two approaches. Under LTE conditions (large volume density), or in radiative equilibrium with the cosmic-radiation background (low volume density), the two approaches lead to the same estimate of the total opacity, because under these conditions the hyperfine levels are populated according to the statistical weights

$$n_{JF_1F} = \frac{[F]}{[JI_1I_2]} n_J, \tag{3}$$

where $[JI_1I_2]$ is the total number of hyperfine submagnetic levels for a given rotational quantum number J. Such a population scheme of hyperfine energy levels occurs when lines are optically thin or in the domains of low- and high-volume densities, as Einstein ($A_{u\to l}$) and collisional ($C_{u\to l}$) rate coefficients reduce similarly after summation over initial and final hyperfine levels

$$\sum_{F_1F_1'FF'} [F] C_{JF_1F\to J'F_1'F'} = [JI_1I_2] C_{J\to J'} \tag{4}$$

$$\sum_{F_1F_1'FF'} [F] A_{JF_1F\to J'F_1'F'} = [JI_1I_2] A_{J\to J'}. \tag{5}$$

If $n(H_2) \sim A_{J\to J'}/C_{J\to J'}$, both collisional and radiative processes compete in populating the energy levels. Figure 4 shows that, in this case, the excitation processes are less effective in

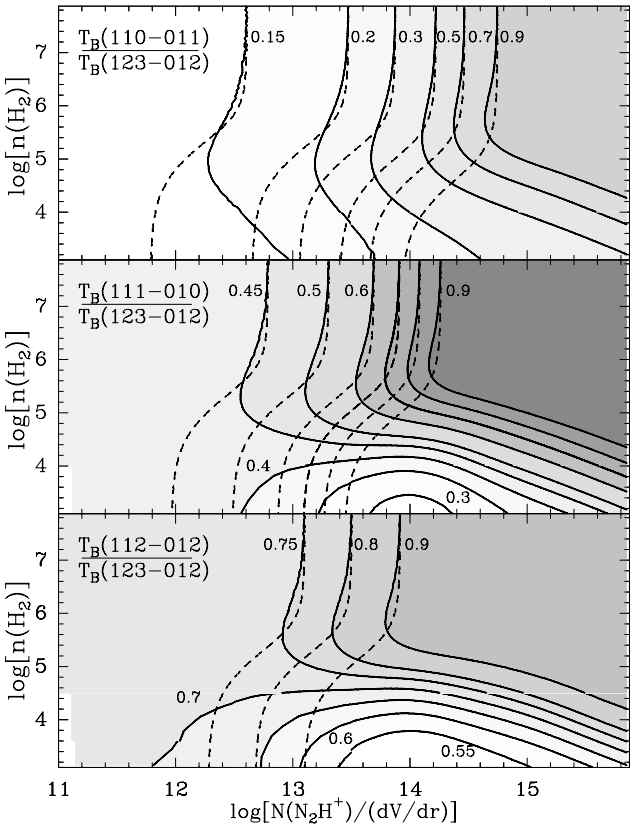


FIG. 5.—Ratio of the brightness temperatures obtained from LTE calculations (*dashed lines*) to those from LVG calculation (*solid lines*) for a temperature of $T = 10$ K. The reference transition for both calculations is $JF_1F = 123$–012. The abscissa corresponds to the N_2H^+ column density (from 10^{11} to 10^{16} cm^{-2}/[km s^{-1} pc^{-1}]), and the ordinate is the volume density $n(H_2)$ (10^3–10^8 cm^{-3}). Under LTE, different transitions with the same initial quantum number F have the same brightness temperature. From top to bottom, the ratios of transitions with initial quantum number $F = 0$, 1, and 2 are shown. These are compared to LVG results for the ratios $T_B(110\text{–}011)/T_B(123\text{–}012)$, $T_B(111\text{–}010)/T_B(123\text{–}012)$, and $T_B(112\text{–}012)/T_B(123\text{–}012)$. Note that for high densities [$n(H_2) > 10^7$ cm^{-3}], i.e., thermalized conditions, dotted (LTE) and solid (LVG) lines converge.

populating the first excited rotational levels if the hyperfine structure is considered. Thus, the total population of the fundamental level $J = 0$ will be underestimated in a treatment that only includes the rotational molecular structure. This gives rise to an underestimation of the opacity of the $J = 1$–0 and $J = 2$–1 lines, and to an overestimate of the opacity of the $J = 3$–2 transition of N_2H^+ and HCN. For HCl, there is always an overestimate of the opacity.

When the hyperfine structure is taken into account, both Einstein and collisional rate coefficients have the same order of magnitude as the corresponding values for the rotational structure. Thus, the amount of radiative de-excitation, in the hyperfine description, is globally larger for the rotational lines. Then this makes R_τ increase with the total opacity of the lines. As opacity increases, the different Einstein coefficients of hyperfine lines lead to different excitation conditions for each hyperfine component, i.e., different excitation temperatures (see Fig. 7). In addition, in an inhomogeneous cloud, hyperfine lines may be excited in regions where other lines still have low excitation temperatures. This effect is analyzed in § 4, with the help of nonlocal radiative transfer models.

HCl behaves differently with respect to HCN and N_2H^+, due to its large rotational constant ($B \sim 313.0$ GHz). The first excited levels are hardly populated at low temperatures. We can roughly

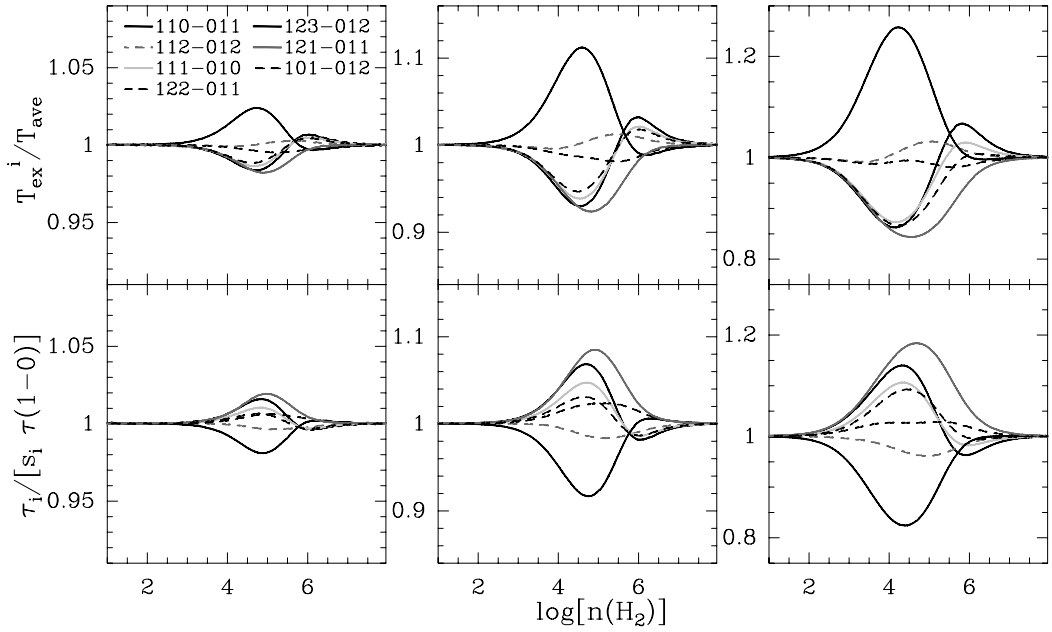


FIG. 6.—Ratio of excitation temperatures and optical depths obtained in the LVG approximation to the corresponding quantities in the LTE limit. The temperature is $T = 10$ K, and N_2H^+ column densities are 3.9×10^{12} (*left column*), 2.5×10^{13} (*center column*), and 2.0×10^{14} cm^{-2}/(km s^{-1} pc^{-1}) (*right column*). For each set of transitions, the opacities τ_i and the mean excitation temperature T_{ex} are obtained by summing over lines with the same frequencies, and $\tau(1–0)$ and T_{ave} are obtained by summing over all $J = 1–0$ hyperfine lines (cf. eq. [7]). Hyperfine sets of transitions are referenced using the standard labeling (see § 2). We see that the variation of the excitation temperatures is anticorrelated with the variation of the opacities. [*See the electronic edition of the Journal for a color version of this figure.*]

estimate the number of rotational levels reached by collisions to be $\sim k_B T/hB$. Thus, for HCl, most molecules are in the fundamental $J = 0$ level for $T_K = 10$ K and $R_\tau \simeq 1$. Although some discrepancies do appear for R_τ in high-J transitions, the opacities of these lines are so low at $T_K = 10$ K that the emerging intensity is negligible. At low temperatures, a hyperfine treatment of HCl is thus not necessary.

HCN and N_2H^+ have similar rotational constants (44.3 and 46.6 GHz, respectively). For these two species, the excited rotational levels are efficiently pumped by both collisions and radiation. Hence, the hyperfine structure has to be considered to correctly derive column densities and abundances. For the $J = 1–0$ transition of N_2H^+, the error induced in the opacity estimate by neglecting the hyperfine structure varies from 20% ($\tau \sim 1$) to 100% ($\tau \sim 100$).

3.3. $J = 1–0$ *Hyperfine-Brightness Temperature Ratios*

Hereafter, we call T_{ex}^i the excitation temperature of the hyperfine component i. LVG calculations show that there are two domains in the estimate of T_{ex}^i for $J = 1–0$. When opacities of individual components are low ($\tau_i \ll 1$), the excitation temperature is the same for all hyperfine components. In this case, the opacities are proportional to line strengths $s_i : \tau_i = s_i \tau(1-0)$. This behavior is similar to what is expected in the LTE regime. For higher opacities, photon trapping induces different behaviors for the hyperfine components.

In the LTE approximation, where T_{ex} is assumed to be the same for all lines, the brightness temperature ratios vary monotonically with the rotational line opacity:

$$\frac{T_B^{i*}}{T_B^{j*}} = \frac{1 - e^{-\tau_i}}{1 - e^{-\tau_j}} \ . \qquad (6)$$

Therefore, the brightness temperature ratios will change from the optically thin case, where they are given by the statistical weights 1:3:5:7, to unity in the optically thick case. Figure 5 shows the hyperfine ratios, in LTE and non-LTE conditions, of the different hyperfine transitions with respect to the thickest one, i.e., $JF_1F = 123–012$. As expected for high densities, the LVG calculations are coincident with the result of the LTE approximation. The LVG calculations show that, in a large domain of the ($n(H_2)$, $N(N_2H^+)$) plane, i.e., $n(H_2) < 10^6$ cm^{-3} and $N(N_2H^+) > 10^{12}$ cm^{-2}/(km s^{-1} pc^{-1}), the ratios are smaller than expected in the LTE approximation. Furthermore, ratios below the lower possible limit predicted under LTE conditions, i.e., 1/7, 3/7, and 5/7, occur when hyperfine levels are not populated according to their statistical weights. Hence, fitting observational data using the hypothesis of identical excitation temperatures for all $J = 1–0$ hyperfine components will lead to an erroneous determination of the total opacity. From our calculations, it seems that using this procedure underestimates $\tau(1–0)$.

To discuss the behavior of the ratios, it is convenient to define an averaged excitation temperature, T_{ave}, using LVG results for individual rotational lines and their hyperfine components as

$$T_{ave} = T_0 / \ln\left[1 + \frac{T_0 \sum \tau_i}{\sum \tau_i J_{\nu_i}(T_{ex}^i)}\right], \qquad (7)$$

with $T_0 = h\nu/k_B$ and $\tau(1–0) = \sum \tau_i$.

Figure 6 shows the LVG excitation temperature for all hyperfine components of the $J = 1–0$ transition, divided by T_{ave}. This figure also shows the ratio of individual hyperfine line opacities to the expected LTE opacities. Figure 7 shows individual excitation temperatures and opacities for all hyperfine transitions. It is clear from these figures that the effects are only important for large column densities, i.e., for large total opacities as discussed above. Non-LTE effects tend to reduce the spread of the opacities of the different lines, transferring opacity from the thickest to the thinnest ones. For the hyperfine transitions associated to $J = 1–0$, and from Figures 6 and 7, we find the following trends:

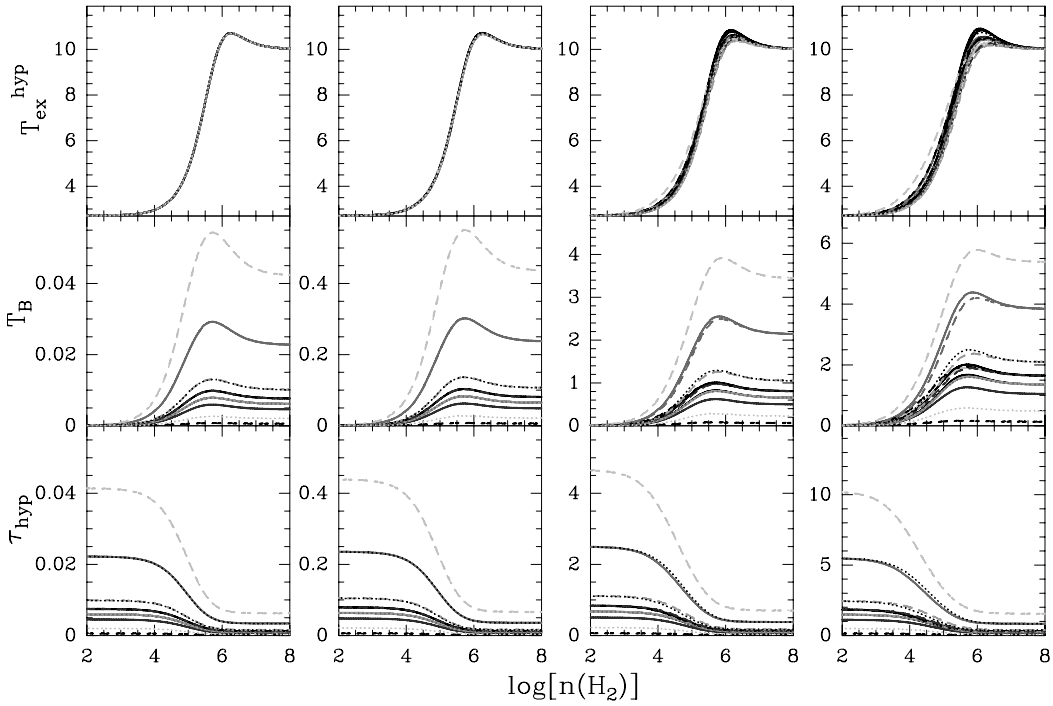


FIG. 7.—Excitation temperatures, opacities, and brightness temperatures obtained in the LVG approximation at $T = 10$ K for the 15 hyperfine components of the $J = 1$–0 line. The columns, from left to right, respectively, correspond to $N(N_2H^+) = 2.2 \times 10^{11}$, 2.3×10^{12}, 2.5×10^{13}, and 2.0×10^{14} cm^{-2}/(km s^{-1} pc^{-1}). These column densities correspond to $J = 1$–0 total opacities of, respectively, $\tau(1-0) \sim 0.1$, 1, 10, and 25. [*See the electronic edition of the Journal for a color version of this figure.*]

1. for $JF_1F = 123$–012, $T_{ex}^i > T_{ave}$ and $\tau_i < s_i\tau(1-0)$;
2. for lines with initial quantum number $F = 2$, $T_{ex}^i \sim T_{ave}$ and $\tau_i \sim s_i\tau(1-0)$;
3. for lines with initial quantum number $F = 1$ or $F = 0$, $T_{ex}^i < T_{ave}$ and $\tau_i > s_i\tau(1-0)$.

We note that the variations of excitation temperatures and opacities for the different hyperfine components are anticorrelated, i.e., an increase of T_{ex}^i is accompanied by a decrease of τ_i, and inversely (see Fig. 6). This fact suggests that non-LTE effects mainly induce variations in the population of the $JF_1F = 012$ level (the lower energy level in the reference hyperfine transition) compared to the LTE values. As for moderate and large opacities, the brightness temperatures T_B^* are less sensitive to variations in τ_i than T_{ex}^i. The non-LTE effects tend to increase T_B^* for the $JF_1F = 123$–012 line and induce a decrease of T_B^* for lines with initial quantum number $F = 0$ or $F = 1$. Thus, for a given H_2 density and N_2H^+ abundance, ratios derived in the LVG approximation are smaller than those obtained under the LTE approximation (see Fig. 5).

4. NONLOCAL RADIATIVE TRANSFER FOR N_2H^+

The LVG calculations discussed in the previous section could be a reasonable approximation to the emerging N_2H^+ intensities from dark clouds when line opacities are low. However, as the line strengths of the hyperfine components are different, the density structure of the cloud, radiation scattering, and/or radiative coupling between different cloud regions could affect the population of N_2H^+ energy levels. In order to check the validity of the LVG approximation and the different assumptions made earlier in this paper to interpret the N_2H^+ $J = 1$–0 transition, we carried out nonlocal calculations, using the code developed and described by Gónzalez-Alfonso & Cernicharo (1993). For the opacity range considered in this work, the code provides reliable and fast convergence.

We assume a cloud at 160 pc with an angular diameter of 30″, which corresponds to a radius of 3.6×10^{16} cm (i.e., 0.023 pc), and we consider three different sets of models. In the first, we consider a core of uniform density. In the second set, the central core is surrounded by an envelope with size 3 and 6 times the core size. Finally, the last set corresponds to a collapsing cloud. In all models, the turbulence velocity was varied from 0 to 0.4 km s^{-1} by step of 0.1 km s^{-1}. Finally, we adopt a kinetic temperature of 10 K in all models.

In all figures related to this section, the ordinate scale is the antenna temperature obtained by convolving the cloud-brightness temperature with the beam of the 30 m IRAM radio telescope as follows: half-power beam widths of 27″, 13″.5, and 9″, beam efficiencies of 0.76, 0.59, and 0.42, and error beams of 350″, 220″, and 160″ for the $J = 1$–0, 2–1, and 3–2 lines, respectively. The error beam is always larger than the size of the dense regions, and thus the energy entering the telescope radiation pattern through the error beam just accounts for a few percent of the total intensity at most. Moreover, the contribution to $J = 1$–0 from the extended envelopes surrounding the cores is fully taken into account by considering the convolution with the beam of the telescope (main beam and error lobe). The only plots for which the emerging intensity has not been convolved with the beam correspond to the two lower right panels of Figure 10. In these cases, we aim to show the influence of the high-density region on the excitation of the molecules in the low-density envelope, and this would have been hidden by performing the convolution with the telescope beam pattern.

4.1. *Uniform Density Cores*

For this set of models, the N_2H^+ abundance has been varied from 4×10^{-10} to 6.4×10^{-9}, and the volume density from 2.5×10^4 to 4×10^5 cm^{-3}, by multiplicative steps of 4. Figure 8 shows the emerging line profiles for the $J = 1$–0, 2–1, and 3–2 transitions

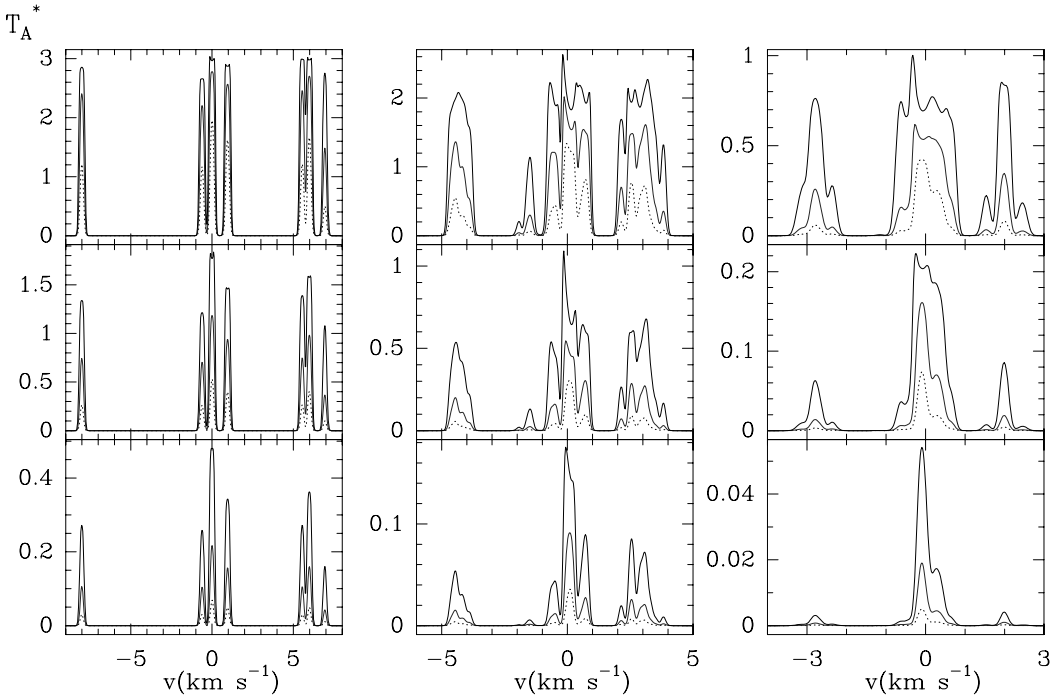


FIG. 8.—Emerging intensities for the $J = 1$–0 (*left panels*), $J = 2$–1 (*middle panels*), and $J = 3$–2 (*right panels*) lines of N_2H^+. The cloud has a uniform volume density, a radius of 3.6×10^{16} cm, a turbulent velocity of 0.1 km s^{-1}, and a kinetic temperature of 10 K. In each box, the line profiles are shown for N_2H^+ abundances of 4×10^{-10} (*dotted lines*), 1.6×10^{-9} (*gray lines*), and 6.4×10^{-9} (*solid lines*). From top to bottom, the three panels for each transition correspond to volume densities, $n(H_2)$, of 2.5×10^4 (*bottom panels*), 10^5, and 4×10^5 cm^{-3} (*top panels*).

for all computed densities $n(H_2)$ and abundances $X(N_2H^+)$. As expected, the brightness temperature increases with $n(H_2)$ due to collisional excitation, leading to the thermalization of the $J =$ 1–0 hyperfine components. We see that the brightness temperatures of the $J = 1$–0, 2–1, and 3–2 transitions are more sensitive to a variation of $n(H_2)$ in the range 2.5×10^4 cm^{-3} $< n(H_2) < 4 \times 10^5$ cm^{-3} than to an increase of $X(N_2H^+)$. This can be understood by looking at Figure 7: in this range of $n(H_2)$, the excitation temperatures increase rapidly. Moreover, for $J = 1$–0 total opacities below 20, the excitation temperatures depend essentially on the volume density, as radiative trapping effects are negligible and do not induce significant departure for the different T^i_{ex} from a single value. Consequently, in the optically thin case and for a given volume density, the line intensities are proportional to $X(N_2H^+)$ (raw corresponding to $n[H_2] = 2.5 \times 10^4$ cm^{-3} on Fig. 8). Radiative trapping and line saturation only become important for large N_2H^+ column densities. On Figure 8, for the $J = 1$–0 line, and on the panel corresponding to $n(H_2) = 10^5$ cm^{-3}, we see that increasing the abundance from 1.6×10^{-9} to 6.4×10^{-9} modifies the ratio between the $JF_1F = 101$–012 and 121–011 sets of transitions. This change is due to radiative trapping and entails variations in the T^i_{ex} for the involved hyperfine components. Thus for large opacities, i.e., $\tau(1–0) \sim 20$, the excitation temperatures start to be sensitive to $X(N_2H^+)$.

One of the main results that can be derived from Figure 8 is that hyperfine intensity anomalies appear when the N_2H^+ abundance is increased. This is similar to the effect found in HCN and discussed by Gónzalez-Alfonso & Cernicharo (1993). For total opacities in the $J = 1$–0 transition above 10, differential radiative trapping across the cloud starts to affect the relative intensities of the hyperfine components. Moreover, in an inhomogeneous cloud, we could expect sensitivity to different spatial extents for each hyperfine component (see Cernicharo & Guélin 1987; Gónzalez-Alfonso & Cernicharo 1993). This is even more striking when considering transitions with the same initial quantum number F, expected to have the same brightness temperature in the LTE limit. The most affected hyperfine set of components is the 121–011 set, which indeed appears weaker than the 101–012 and 111–010 sets (see § 2). A low-brightness temperature for this set has already been observed (see e.g., Lee et al. 1999; Caselli et al. 1995). We find the general trend $T_B(111–010) \gtrsim T_B(101–012) > T_B(121–011)$ and $T_B(112–012) \gtrsim T_B(122–011)$. This behavior originates from differential non-LTE effects in the hyperfine components of the $J = 0, F_1 = 1$ levels ($F = 0, 1, 2$). This is not surprising, as the three transitions from $J = 1, F = 1$ ($F_1 = 0, 1, 2$) have different line strengths (see Table 1). The 121–011 transition mostly depends on the $JF_1F = 010$ level and is independent of $JF_1F = 012$, while the 111–010 and 101–012 sets mainly depend on $JF_1F = 012$. Thus, the 121–011 set weakness, compared to the other two, must be related to an underpopulation of the $JF_1F = 012$ level that produces higher excitation temperatures for the hyperfine lines involving it. As shown in Figure 8, the effect appears for high abundances, i.e., large opacities, while for low abundances, the three sets have the same intensities. Hence, it seems that it is not related to a collisional effect, but to a radiative one. The sum of the line strengths for lines connecting the $J = 1$ to the $J = 0$ level is larger for $JF_1F = 012$ than for the others. Thus, for large opacities, this level will be more affected by radiative trapping than the others.

For the $J = 2$–1 and $J = 3$–2 lines, the effect of the abundance on the hyperfine intensities is similar. Large abundances lead to larger opacities, differential radiative trapping between the hyperfine components, and anomalies in the observed line intensities. For these levels, line overlap is really important, as the hyperfine components are closer in frequency and should be taken into account in a detailed modeling. In collapsing clouds,

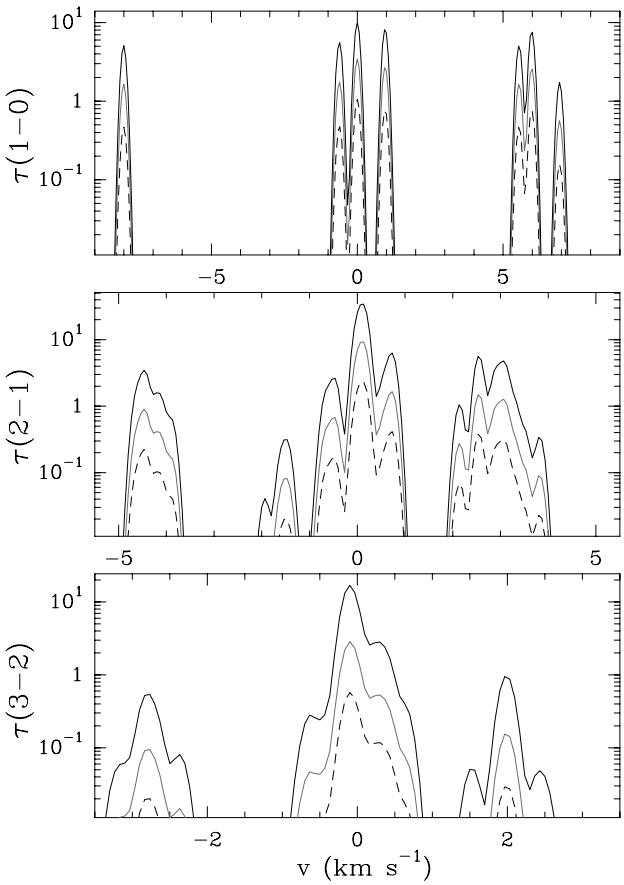


FIG. 9.—Opacities for the $J = 1$–0 (*top panel*), $J = 2$–1 (*middle panel*), and $J = 3$–2 (*bottom panel*) lines of N_2H^+. The cloud has a uniform volume density of 10^5 cm^{-3}, a radius of 3.6×10^{16} cm, a turbulent velocity of 0.1 km s^{-1}, and a kinetic temperature of 10 K. The N_2H^+ abundance is 4×10^{-10} (*dashed lines*), 1.6×10^{-9} (*gray lines*), and 6.4×10^{-9} (*black lines*).

the velocity field could permit radiative coupling across the cloud between hyperfine components with different frequencies. This effect has been found to be extremely important in molecules such as HCN (Gónzalez-Alfonso & Cernicharo 1993). In the models shown in Figure 8, we only consider the effects of opacity for each line, without taking into account population transfer between levels due to the radiative connection between them. Hence, the effects shown in this figure for large abundances are purely due to the line opacities. For the $J = 2$–1 and 3–2 lines, the self-absorption induced by the external layers of the cloud is extremely important. When mapping clouds, the $J = 2$–1 and 3–2 transitions have little intensity outside the central position. However, although the excitation temperature of their hyperfine components could be low for offset positions, their line opacities are still large enough to produce significant effects on the emerging profiles toward the densest regions. For example, the model in Figure 8 with $n(H_2) = 2.5 \times 10^4$ cm^{-3} has low emission for all lines. However, the opacities are large enough for the strongest hyperfine components of the $J = 1$–0 and $J = 2$–1 lines to produce the above-mentioned effects. Figure 9 shows the opacities of the lines for $n(H_2) = 10^5$ cm^{-3}, which roughly agree with those found in the case $n(H_2) = 2.5 \times 10^4$ cm^{-3} multiplied by a factor of 4. We see that the opacity of $J = 2$–1 will be even larger than that of $J = 1$–0, and of the order of 0.75/7.5 for the strongest component and for the lowest/largest abundance of N_2H^+. As shown in Figure 7, the excitation temperatures of the $J = 1$–0 hyperfine components vary strongly in the range $10^4 < n(H_2) < 10^6$ cm^{-3}. The same will occur for the $J = 2$–1 and 3–2 hyperfine components. Consequently, strong absorption will be produced in the low-density layers of a cloud with a marked density structure.

4.2. *Core/Envelope Clouds*

We have finally explored more complex structures for the cloud to check the effects quoted above. Figure 10 shows the results for two different cases. Left and middle panels correspond to a simple core+envelope structure. For the line profiles shown in the left panels [$T_K = 10$ K, $n(H_2)_{core} = 4 \times 10^5$ cm^{-3}, $n(H_2)_{env} = 4 \times 10^4$ cm^{-3}, $X(N_2H^+)_{core/env} = 4 \times 10^{-10}$, $R_{core} = 3.6 \times 10^{16}$ cm, and $R_{env} = 2R_{core}$], the opacity in the envelope for the $J = 1$–0 line is very small. The emerging profile is practically coincident with the one arising from the core. However, the $J = 2$–1 line is optically thick in the envelope, and important absorption occurs to the emission from the core. As the opacity of the different hyperfine components depends on the line strength, weak lines are not affected (components at extreme negative and positive velocities), while the central components are much more affected. The $J = 3$–2 lines are practically unaffected by the envelope.

A different situation occurs if the abundance of N_2H^+ and/or the physical size of the envelope increases. The line profiles reported in the middle panels of Figure 10 [$T_K = 10$ K, $n(H_2)_{core} = 4 \times 10^5$ cm^{-3}, $n(H_2)_{env} = 5 \times 10^3$ cm^{-3}, $X(N_2H^+)_{core/env} = 6.4 \times 10^{-9}$, $R_{core} = 3.6 \times 10^{16}$ cm, and $R_{env} = 6R_{core}$] show that the strongest hyperfine components of the $J = 1$–0 line are strongly affected by absorption (the effect is similar to the one obtained in the models shown in the previous section [see Fig. 8], where absorption occurs in the most external core layers, where the excitation temperature has decreased with respect to the center). For the $J = 2$–1 hyperfine lines, the presence of the envelope dramatically affects the emerging intensities and the shape of the line. The $J = 3$–2 line is less affected, since the density in the envelope is not large enough to pump the $J = 2$ and $J = 3$ levels efficiently. The core also has an effect on the excitation temperatures of the N_2H^+ lines in the envelope. The right panels of Figure 10 show the emerging profile from the envelope at a position located 30″ away from the center. The top right panel shows a comparison of the emission from the envelope alone and the emission obtained when the core is also present and excites radiatively the N_2H^+ molecules of the envelope. The intensity of the $J = 1$–0 line has increased by a factor of ∼2. The other two right panels show the radial intensity distribution (not convolved with the telescope beam) for the $J = 1$–0 and $J = 2$–1 lines (integrated intensity over all hyperfine components). The "heating effect" is clearly seen as a significant increase of the integrated-line intensity, even at distances of 3–4 times the radius of the core. These effects should be taken into account when interpreting the radial distribution of N_2H^+ from observations of the $J = 1$–0 line (which is much easier to detect than the high-J lines in these low-density regions).

4.3. *Collapsing Clouds*

Over the past decades, millimeter-wave continuum observations and star-count analysis (Ward-Thompson et al. 1994) have revealed that the density structure of cold dark clouds consists of an inner region of nearly uniform density, and an outer region where the density decreases as r^{-p}, with $p \sim 2.0$–2.5. In this section, we use this type of density profile with a power law index $p = 2$ in order to test the influence of the velocity field on emerging spectra. Figure 11 shows the profiles of the $J = 1$–0,

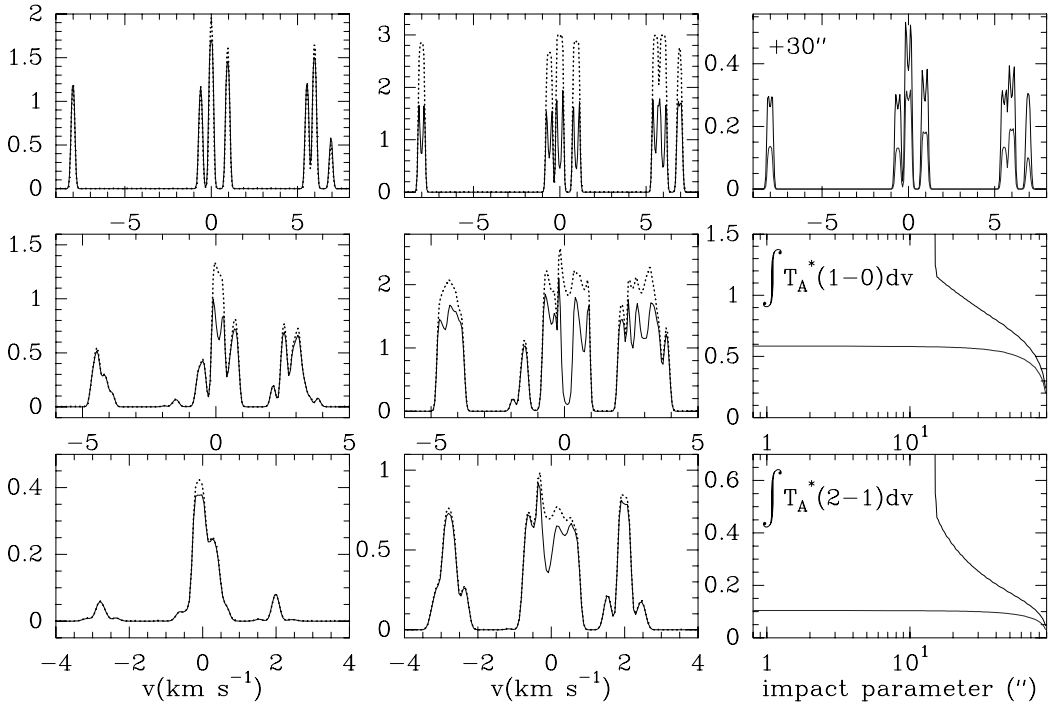


FIG. 10.—Emerging profiles for the $J = 1$–0, $J = 2$–1, and $J = 3$–2 lines of N_2H^+ for a core/envelope geometry (*left and middle panels*). The core has a diameter of 30″ and a density of 4×10^5 cm^{-3}. The envelope has a diameter of 90″/180″ and a density of $5 \times 10^4/5 \times 10^3$ cm^{-3} for the left and middle panels, respectively. The N_2H^+ abundance is $4/64 \times 10^{-10}$ (*left and middle panels*). The kinetic temperature is 10 K, and the turbulent velocity is 0.1 km s^{-1} in the core and the envelope. Dotted lines correspond to transitions emerging from the core alone, while solid lines correspond to those arising from the core+envelope system. The right panels show the emerging spectrum at an offset position of 30″ (pure envelope emission corresponds to the gray curve). The effect of the radiative excitation in the envelope due to the photons arising from the core is clearly seen in the two lowest right panels.

2–1, and 3–2 lines for a 180″ diameter cloud (at a distance $D = 160$ pc), with $n_0 = 4 \times 10^5$ cm^{-3}, $r_0 = 20''$, and a uniform abundance $X(N_2H^+) = 2 \times 10^{-10}$. The velocity fields compared are linear functions of r, with slopes of ± 1.5 km s^{-1} pc^{-1} (the velocity at the outer radius is $\pm$ 0.1 km s^{-1}).

In non-LTE conditions, the line-excitation temperatures follow the density profile and, in the present case, decrease outward. Thus, in the case of a linearly decreasing velocity field, photons emitted at the center of the cloud appear blueshifted for the molecules at greater radii, which then absorb the red wing of the central emission (the opposite occurs for a linearly increasing velocity field). This effect is important if the lines are optically thick. Thus, in typical interstellar cloud conditions, self-absorption affects the $J = 2$–1 transition (see Fig. 9 for the opacities), while the emerging profiles of the $J = 1$–0 and 3–2 lines are similar with and without velocity fields.

In Figure 11, we see that the effect of the infalling material is to enhance the blue wing of the $J = 2$–1 central component, which is self-absorbed in the static model, the red wing of the central component being reduced by self-absorption. In the case of a velocity field linearly increasing with r, the opposite occurs, and emission in the red wing is enhanced. Note that because the $J = 2$–1 central component is composed of blended hyperfine lines with different line strengths (see Fig. 11), changes in the line profile are not similar with respect to a change in the sign of the slope.

We also stress that this effect is similar to what happens to rotational lines with large opacity, except that, in the present case, the $J = 2$–1 central component corresponds to hyperfine blended lines of small intrinsic line width. Thus, characteristic features appear even if the velocity gradient is weak.

4.4. *Rate Coefficients*

In star-forming regions, the relatively large abundance of H_2 makes this species the main colliding partner for other molecules. Estimated values of the collisional rate coefficients of molecular species in collision with para-$H_2(j = 0)$ can be obtained from the ones calculated with He as the collision partner. The underlying approximation is to consider identical cross section values for the two colliding systems, and then apply a scaling factor of 1.37 to the rate coefficients in order to correct for the associated different reduced masses. However, by analogy with the results obtained on the collision systems involving HCO^+ (see Monteiro 1985), one could expect the cross section values with H_2 as a collision partner to be 2–3 times larger than those with He, depending on the selected rotational transition. As discussed in § 3.1, the main effect introduced by higher collisional rate coefficients is to lower the critical density of the rotational lines, which has direct consequences on the determination of both density and molecular abundance. The hyperfine rate coefficients are also changed through variations of the ratio of the different $P^K_{jj'}$ (see Daniel et al. 2004). Indeed, these variations modify the relative importance of hyperfine rate coefficients among a given rotational line. In order to assess the influence of such variations, we carried out calculations where two distinct approximations are employed to determine the hyperfine rate coefficients. The first consisted of rate coefficients proportional to the statistical weights of the final levels of the transitions, and the second was based on the infinite order sudden approximation (IOS) (see Daniel et al. 2005). Figure 12 shows the emerging profiles resulting from the three sets of calculations for a cloud at $T_K = 10$ K, $n(H_2) = 2 \times 10^5$ cm^{-3}, and $X(N_2H^+) = 5 \times 10^{-10}$. It is apparent that the

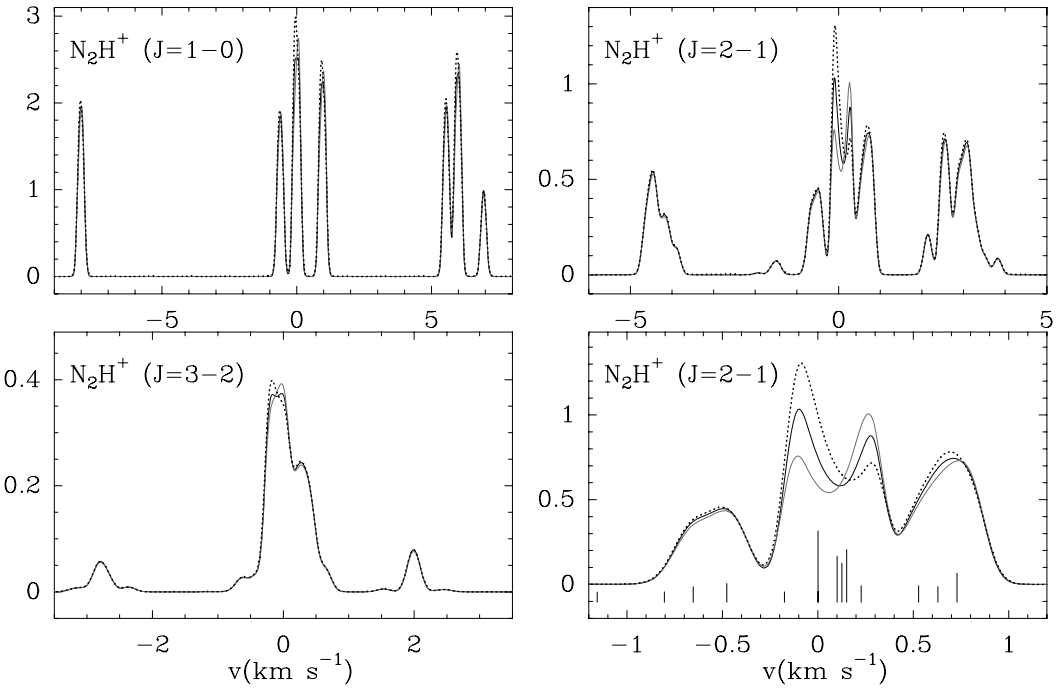


FIG. 11.—Emerging profiles for a cloud with different velocity fields: static (*black line*), increasing linear function (*gray line*), and decreasing linear function (*dotted line*). The lower right panel shows the central lines of the $J = 2$–1 line, with the positions of the individual hyperfine components indicated by lines proportional to their line strength.

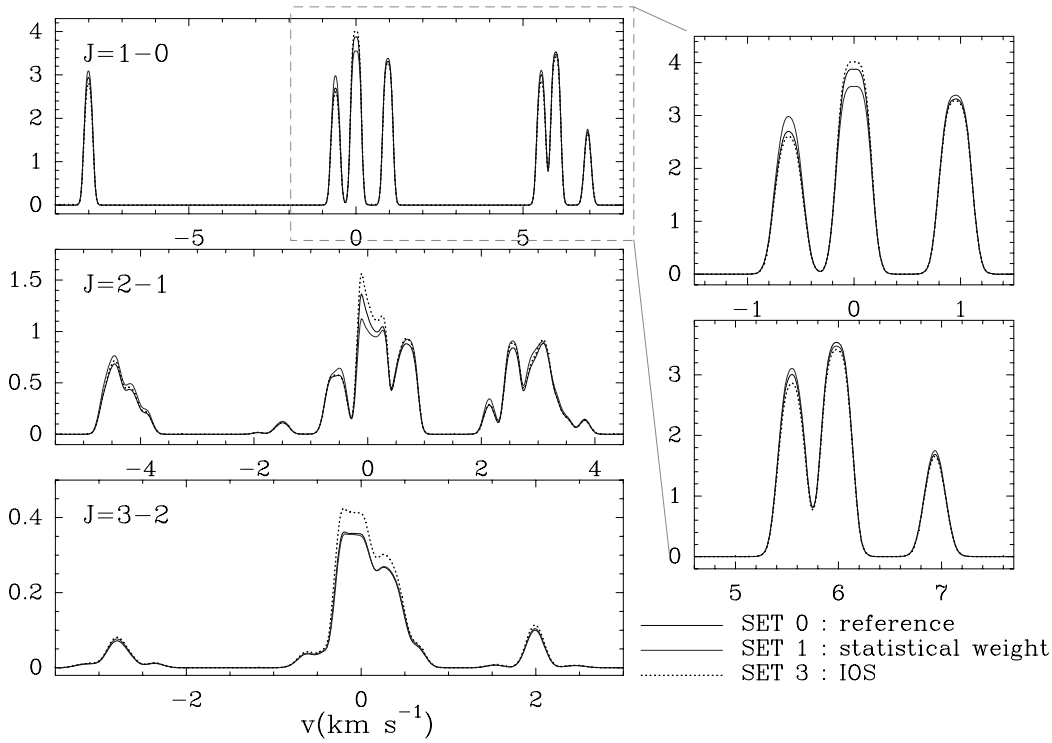


FIG. 12.—$J = 1$–0, 2–1, and 3–2 emerging profiles (*left column*) for a cloud at $T_K = 10$ K, $n(\mathrm{H_2}) = 2 \times 10^5$ cm^{-3}, and $X(\mathrm{N_2H^+}) = 5 \times 10^{-10}$. Two approximations for the hyperfine collisional rate coefficients (see text) are compared to the reference set (*black solid line*). The first consists of rates proportional to statistical weights (*gray solid lines*), and the second is based on the IOS approximation (*dashed lines*). The right column corresponds to a blow-up of the $J = 1$–0 hyperfine lines.

relative intensities of $J = 1$–0 hyperfine lines are similar, and that the largest difference (~15%–20%) is encountered for the thickest $JF_1F = 123$–012 line. The three sets give the same results for the thinnest $JF_1F = 110$–011 line. Moreover, the intensity in the $J = 3$–2 line associated with the IOS set of collisional rates is enhanced, compared to the two other sets. This is related to the high preponderance of the $\Delta F = \Delta F_1 = \Delta J$ transitions, which leads to a more efficient pumping of the high-J levels. Note that it entails higher T_{ex} for the $J = 2$–1 hyperfine lines, which reduces the self-absorption feature in the main $J = 2$–1 hyperfine component. Finally, one would expect the collisional rate coefficients calculated with H_2 to similarly affect the intensities in the $J = 1$–0 line, through variations of the ratio of the opacity tensors $P^K_{jj'}$. Thus, as discussed above, the most important effect introduced by rate coefficients calculated with H_2 would be to scale all the rate coefficients and thus modify the density and abundance estimates.

5. CONCLUSIONS

We have used numerical methods in order to investigate the excitation properties of molecules with a hyperfine energy structure, focusing especially on N_2H^+. Our conclusions are summarized as follows:

1. The hyperfine structure must be taken into account in the radiative transfer calculations in order to derive the total amount of molecules present at a given rotational level. When the energy structure of the molecule is restricted to its rotational energy structure, high-J levels are more efficiently populated, and the opacities of the low-J transitions are underestimated. The error increases with the column density of N_2H^+. Errors as large as a factor of 2 could be induced if the hyperfine structure of N_2H^+ is neglected.

2. For the typical temperature of dark clouds, i.e., $T_K = 10$ K, and $n(H_2) < 10^6$ cm^{-3}, the ratio of hyperfine brightness temperatures derived in the LVG approximation are always smaller than the ones predicted using the LTE approximation. Thus, this latter method is inadequate to assess densities or column densities from observed N_2H^+ lines for the typical conditions prevailing in such clouds.

3. The assumption of equal excitation temperatures for all hyperfine components belonging to the same rotational transition is valid for low opacities and fails for high opacities, due to radiative processes. For low opacities, we do not find any difference in the excitation temperatures of the different hyperfine transitions induced by collisional rate coefficients. Our calculations indicate that for temperatures in the range 5–50 K, and for all volume densities, the excitation temperature of these lines will be identical if the total opacity of the $J = 1$–0 line is small. We stress that such collisional excitation effects, often found in the literature, may not be invoked to explain the intensity anomalies reported for N_2H^+.

4. Nonlocal radiative transfer results show that the $J = 1$–0 intensity anomalies arise when the opacity of this line increases. Moreover, photon scattering in the low-density envelopes affects the $J = 1$–0 hyperfine lines differently and tends to reduce the emerging intensity of the thicker lines, whereas the intensity of the thinnest lines is not modified by the envelope. Thus, in order to reproduce the intensities of the $J = 1$–0 hyperfine lines, the only valid method is a nonlocal computation of the radiative transfer.

5. For the typical conditions of cold dark clouds, the $J = 2$–1 line is a good probe of low-velocity fields. Nevertheless, this transition is difficult to observe from ground-based observatories, due to the high opacity of the atmosphere at 186 GHz, although some work can be carried out in dry weather conditions.

The authors thank the European Union for support under the FP6 program "The Molecular Universe" and the Spanish/French Picasso project HF2003-0293. J. Cernicharo would like to thank Spanish MEC for funding support through AYA2003-2785, AYA2000-1784, ESP2001-4516, ESP2002-1627, ESP2002-12407, AYA2003-10113, and ESP2004-00665. Fabien Daniel wishes to thank Spanish MAE-AECI 2004/2005 for a fellowship grant from program IIa. This study is partly supported by the European Community's human potential program under contract MCRTN 512302, the "Molecular Universe." We are grateful to A. Spieldfieldel, J. R. Pardo, and F. Dayou for their help and useful comments concerning the present manuscript.

REFERENCES

Belloche, A., & André, P. 2004, A&A, 419, 35
Bergin, E. A., Alves, J., Huard, T., & Lada, C. J. 2002, ApJ, 570, L101
Botschwina, P. 1984, Chem. Phys. Lett., 107, 535
Caselli, P., Benson, P. J., Myers, P., & Tafalla, M. 2002, ApJ, 572, 238
Caselli, P., Myers, P., & Thaddeus, P. 1995, ApJ, 455, L77
Cernicharo, J., & Guélin, M. 1987, A&A, 176, 299
Daniel, F., Dubernet, M.-L., & Meuwly, M. 2004, J. Chem. Phys., 121, 4540
Daniel, F., Dubernet, M.-L., Meuwly, M., & Cernicharo, J. 2005, MNRAS, 363, 1083
Gónzalez-Alfonso, E., & Cernicharo, J. 1993, A&A, 279, 506
Gordy, W., & Cook, R. L. 1984, in Techniques of Chemistry, Vol. 18, Microwave Molecular Spectra (New York: Wiley)
Green, S. 1975, ApJ, 201, 366
Havenith, M., Zwart, E., Leo Meerts, W., & Ter Meulen, J. J. 1990, J. Chem. Phys., 93, 8446
Hotzel, S., Harju, J., & Walmsley, M. C. 2004, A&A, 415, 1065
Lee, C. W., Myers, P. C., & Tafalla, M. 1999, ApJ, 526, 788
Monteiro, T. S. 1985, MNRAS, 214, 419
Tafalla, M., Myers, P. C., Caselli, P., & Walmsley, C. M. 2004, A&A, 416, 191
Thaddeus, P., & Turner, B. E. 1975, ApJ, 201, L25
Turner, B. E., & Thaddeus, P. 1977, ApJ, 211, 755
Ward-Thompson, D., Scott, P. F., Hills, R. E., & André P. 1994, MNRAS, 268, 276

G.4 Article IV : N_2H^+ et N_2H^+ dans les nuages moléculaires interstellaires. II. Observations

Draft version October 19, 2006
Preprint typeset using LaTeX style emulateapj v. 08/13/06

N_2H^+ AND N_2D^+ IN INTERSTELLAR MOLECULAR CLOUDS. II – OBSERVATIONS

F. Daniel[1,2] J. Cernicharo[1] E. Roueff[3], M. Gerin[4] M.L Dubernet[5]

Draft version October 19, 2006

Abstract

We present observations of the J=1–0, 2–1, and 3–2 rotational transitions of N_2H^+ and N_2D^+ towards a sample of prototypical dark clouds. The data have been interpreted using non–local radiative transfer models. For all sources previously studied through millimeter continuum observations, we find a good agreement between the volume density estimated from our N_2H^+ data and that estimated from the dust emission. This confirms that N_2H^+ depletion is not very efficient in dark clouds for densities as large as 10^6 cm^{-3}, and also points out that a simultaneous analysis based on mm continuum, N_2H^+ and N_2D^+ observations should lead to reliable estimates for the temperature and density structure of cold dark clouds.

From multi–line modeling of N_2H^+ and N_2D^+, we derive the deuterium enrichment in the observed clouds. Our estimates are similar or higher than previous ones. The differences can be explained by the assumptions made on the cloud density profile, and by the chemical fractionation occurring in the clouds. For two of the observed objects, L183 and TMC2, multi–position observations have allowed us to derive the variation of the N_2D^+/N_2H^+ abundance ratio with the radius. We have found that it decreases by an order of magnitude for radii greater than a few 0.01 pc (i.e. outside the central cores). Inside the dense condensations, the fractionation is efficient and, compared to the abundance ratio expected from statistical considerations based on the cosmic D/H ratio, the deuterium enrichment is estimated to be $\simeq$ 0.1–0.5 10^5.

An important result from our observations and models is that the interpretation of deuterated molecular species emerging intensities in cold dark clouds requires specific radiative transfer modeling because the excitation conditions for the deuterated species can be quite different from those of the main isotopologue. Moreover, the use of three rotational lines for N_2H^+ and N_2D^+ allows to constrain the size of the emitting regions for each species and to determine accurately the volume density. This enables to draw a detailed picture of the spatial variation of deuterium enrichment.

Subject headings: line: formation : profiles — molecular processes — radiative transfer — ISM: clouds : molecules : abundances — ISM: individual (TMC1, L183)

1. INTRODUCTION

Over the past decades, important efforts have been devoted to improve our understanding of the physical conditions in protostellar clouds. These studies have enabled to draw an evolutionary sequence of the stages prior to the formation of protostars, through the morphological, dynamical and chemical characteristics of the clouds. Recent progress in detection capabilities in the far infrared, sub–mm and mm windows, have permitted to constrain the density distribution of molecular clouds through measurements of dust absorption and emission (see e.g. Ward–Thompson et al. 1994, 1999). It has been found that the geometrical structure of cold dark clouds is consistent with an inner region of nearly constant density and a surrounding envelope that has a density which decreases as a power law. The density distribution thus obtained is often used as a starting point for molecular line studies and allows to constrain the spatial distribution of the molecules (see e.g. Tafalla et al. 2004). Moreover, from NH_3 inversion lines it has been found that the clouds are nearly isothermal (Benson & Myers 1989; Tafalla et al. 2004). Such observational constraints are of great interest to understand the physical mechanisms that drive the collapse. However, the balance between gravitational energy and support mechanisms such as thermal pressure, turbulence or magnetism is yet to be understood (Aikawa et al. 2005). Moreover, theoretical studies predict that the initial conditions strongly affect the way the collapse of the cloud evolves. In particular, time dependent studies, which couple both dynamical and chemical processes, have shown that molecules can be used as tools to probe the stage of evolution prior to the formation of protostars. These studies also predict that deuterium fractionation increases with time and that the D/H ratio can reach high values for a variety of species (Roberts et al. 2003).

The goal of this work is to put observational constraints on the spatial structure of a sample of dark clouds through observations of a late type molecule, N_2H^+, and of its deuterated isotopologue N_2D^+. These molecules are well adapted to probe the innermost dense regions of dark clouds due to their high dipole moments and also because they are weakly depleted onto dust grains. While molecular observations are a very powerful tool to derive the physical and chemical conditions of the gas in these regions, the interpretation of the observations needs essential informations on molecular physics data, such as collisional rate coefficients, line intensities and frequen-

[1] Dept. Molecular and Infrared Astrophysics (DAMIR),Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC),C/ Serrano 121, 28006 Madrid. Spain
[2] Observatoire de Paris–Meudon, LERMA UMR 8112, 5 Place Jules Janssen, F–92195 Meudon Cedex, France.
[3] Observatoire de Paris–Meudon, LUTH UMR 8102, 5 Place Jules Janssen, F–92195 Meudon Cedex, France.
[4] Observatoire de Paris–Meudon, UMR 8112

cies. Molecules often used as tools, like N_2H^+, have been interpreted so far with crude estimates of these parameters. Recently, Daniel et al. (2005) have computed collisional rate coefficients between N_2H^+ and He for the range of temperatures prevailing in cold dark clouds and low mass star forming regions. Daniel et al. (2006) (hereafter referred to as Paper I) have modeled, using these new rates, the emission of N_2H^+ in dark clouds. A wide range of physical conditions has been explored in order to have a general view of the different processes that could lead to the observed intensities of N_2H^+ hyperfine lines.

Observations are described in section 2. In section 5 we analyze the excitation processes occurring for deuterated species. In section 3 we present the results obtained for each cloud and we derive the physical conditions of the gas as well as N_2H^+ and N_2D^+ abundances. The conclusions are given in section 5.

2. OBSERVATIONS

N_2H^+ and N_2D^+ observations were performed during several observing sessions. Additionally, we make use of N_2D^+ data already discussed by Tiné et al. (2000).

Observations of the N_2D^+ J=2–1 line have been obtained at the IRAM–30m telescope (Granada, Spain) in July 2000 during average weather conditions. The pointing was checked regularly on nearby continuum sources, and the focus was checked on small planets. The data have been taken in frequency switching mode, with the mixers connected to the versatile, high spectral resolution, correlator VESPA. The N_2D^+ J=1–0 data have been taken in August 2004 when the tuning range of the 3mm mixers was extended to frequencies lower than 80 GHz. Simultaneous observations of N_2D^+ J=3–2 were performed using two mixers tuned at this frequency. The system temperature was $\sim$ 250 K at 77 GHz and $\sim$ 500 K at 231 GHz. Particular care was given to the intensity calibration as the mixer tuning is done without side band rejection at these low frequencies. The image side band gain has been measured on an offset position or a continuum source for each object, and applied during the data processing.

Further observations of the J=1–0, 2–1 and 3–2 lines of N_2H^+ and of the N_2D^+ J=3–2 line were carried out in January 2005 with the IRAM–30m telescope. Four receivers tuned at the frequency of these lines were used simultaneously. Pointing was checked every hour on continuum sources close to the targets. The relative alignment of the receivers was checked with Saturn and Jupiter and found to be better than 2.0". Our observations indicate that the offsets on the sky from the pointing derived with the 3 mm receiver were 1.0", 2.0" and 1.0" for the 2 mm, 1 mm low frequency and 1 mm high frequency receivers respectively. Focus was checked at the beginning and end of each observing shift. It was found to be stable for the entire observing run.

The weather was excellent with a typical water vapor amount above the telescope site of $\simeq$ 1.0 mm, or even better. Calibration was performed using two absorbers at ambient and liquid nitrogen temperatures. The ATM package (Cernicharo 1985; Pardo et al. 2001) was used to estimate the significant atmospheric parameters for the observations. The typical system temperatures were 100 K, 1000 K and 250 K at 3, 2 and 1 mm respectively. The J=2–1 line was observed in upper side band which avoided the possibility of rejecting the image side band in the 30–m receivers. The large system temperature for this transition is due to the high opacity of the atmosphere at 186 GHz and to the fact that the frequency is at the edge of the tuning range of the receiver. Calibration uncertainties for the J=1–0 and 3–2 lines are well below 10% (the standard calibration accuracy under good weather conditions). However, the J=2–1 line has a larger uncertainty due the effects commented above, and, in order to have an estimate of the calibration accuracy we observed the continuum emission of Jupiter, Saturn and Mars at different elevations. We have found that the intensity of the J=2–1 transition was always compatible with the expected one. However, these double side band observations of the planets are not very sensitive to the side band rejection. Nevertheless, these data allow us to derive beam efficiencies for each frequency. They are in excellent agreement with those published for the 30–m IRAM telescope. For some strong sources we observed several times a reference position and we noted that the J=2–1 line intensity had calibration errors up to 20% depending on the elevation of the source. We conclude that with the configuration adopted for the 2 mm receiver, the upper signal side band has a gain of 0.35 rather than 0.5 (perfect DSB). This fact introduces systematic errors in the determination of the sky opacities. It is impossible to estimate the actual error for each source. Hence, for the J=2–1 line we assume a typical calibration error of 20%. Nevertheless, most observed J=2–1 intensities agree with those expected from the results of the J=1–0 and 3–2 lines (see 3). Only for TMC2, L1489 and L1251C it has been necessary to correct the J=2–1 intensities by multiplicative factors of, respectively, 0.8, 0.8 and 0.85 in order to have data consistent with the well calibrated J=1–0 and 3–2 lines.

The observations were performed in frequency switching mode. As all sources have narrow lines, the baseline resulting from folding the data has been removed by fitting a polynomial of degree 2. Figure 1 shows the N_2H^+ and N_2D^+ observed lines in selected sources and Table 1 gives the position of the observations for the clouds which have been modeled (see section 3). The intensity scale is antenna temperature, T_A^*. In order to compare the results of our models with observations, we have to convolve with the beam pattern of the 30–m IRAM telescope. We have adopted half power beam widths (HPBW) of 27", 13.5" and 9", beam efficiencies of 0.76, 0.59 and 0.42, and error beams of 350", 220", and 160" for the J=1–0, 2–1 and 3–2 lines of N_2H^+. For N_2D^+, we adopted HPBW's of 32", 17" and 10.5", beam efficiencies of 0.79, 0.69 and 0.52 and the same error beams as for N_2H^+ lines. The whole data set for all observed sources is shown in Figures 4 to 16.

3. RESULTS

Over the past decades, mm continuum observations and star count analysis (Ward–Thompson et al. 1994) have revealed that the density structure of cold dense cores closely matches a Bonnor–Ebert sphere, with an inner region of nearly uniform density and steep outer edges where the density decreases as r^{-p} with p = 2 – 2.5. This description is valid for r $<$ 0.1 pc typically, and at larger scales (0.1 – 1 pc), the density structure of the outer envelope has been shown to vary from sources

3

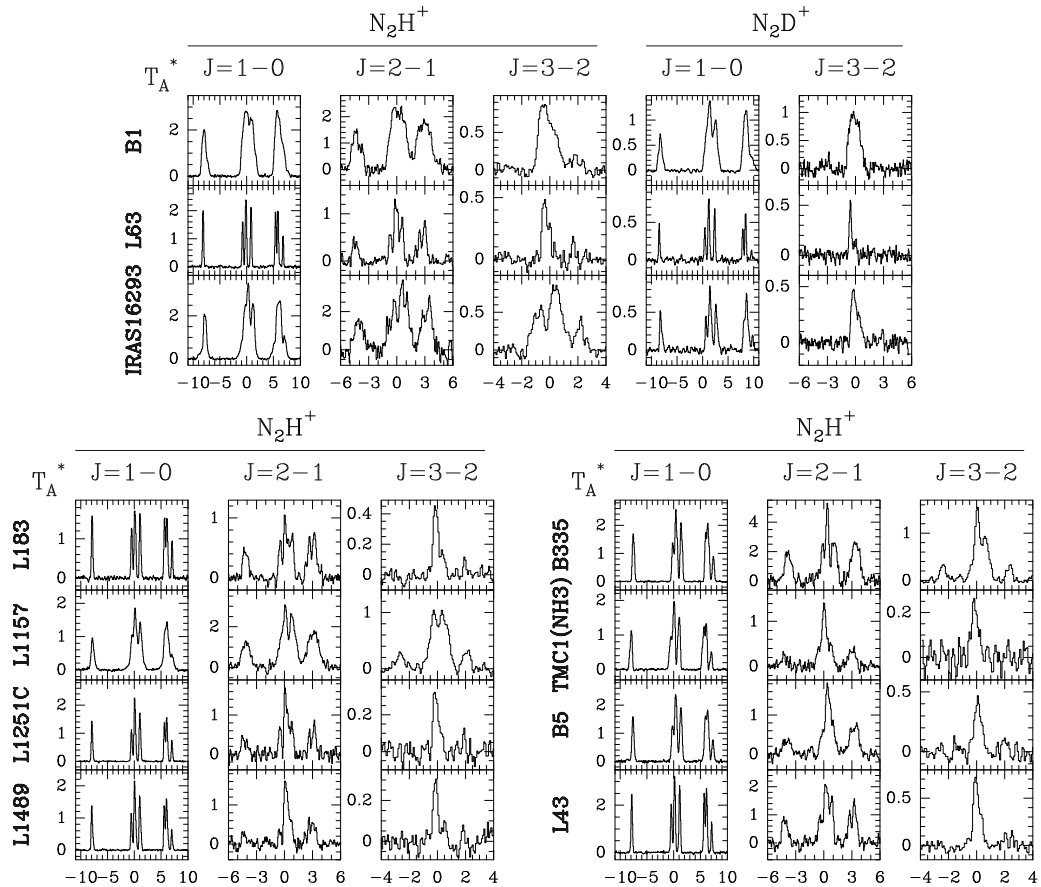


FIG. 1.— Observed J=1–0, 2–1, and 3–2 transitions of N_2H^+ in the direction of selected sources. Ordinate is antenna temperature and abscissa is the V_{LSR}. For each transition the assigned frequency corresponds to the one of the strongest hyperfine component.

Source	α(J2000)	δ(J2000)	I(K km s^{-1})	r(pc)	D(pc)
L1489	04 04 49.0	26 18 42	1.8	0.039	140
L1498	04 10 51.4	25 09 58	1.5	0.051	140
TMC2	04 32 46.8	24 25 35	2.5	0.061	140
TMC1(NH_3)[1]	04 41 21.3	25 48 07	2.3	0.040	140
L1517B	04 55 18.8	30 38 04	1.4	0.050	140
L183(C)	15 54 08.7	-02 52 07	2.1	0.044	110
L183(N)	15 54 09.2	-02 49 39	1.8	0.045	110
L43	16 34 35.0	-15 46 36	3.4	0.059	160
L63	16 50 15.5	-18 06 26	2.0	0.057	160
L1251C	22 35 53.6	75 18 55	1.7	0.069	200

TABLE 1

RIGHT ASCENSION AND DECLINATION OF THE OBSERVED SOURCES, ASSUMED DISTANCE, INTEGRATED INTENSITY OF THE J=1–0 LINE AND HALF POWER RADIUS OF THE MODELS, AS OBTAINED BY CONVOLUTION WITH THE FCRAO ANTENNA BEAM, FOR COMPARISON WITH THE OBSERVED VALUES GIVEN IN CASELLI ET AL. (2002).

[1] FOR THIS SOURCE, THE HALF POWER RADIUS AND THE CENTRAL INTENSITY ARE CALCULATED CONSIDERING ONLY THE MAIN EMISSION COMPONENT.

to sources. For example, Cernicharo et al. (1985) have found that a shallow density profile, $n(r) \propto r^{-1/3}$, is adequate to model the density structure of the envelope of the Taurus–Auriga complex. In this section, we use a density profile which corresponds to $n(r) = n_0$ for $r < r_0$ and $n(r) = n_0(r_0/r)^2$ for $r > r_0$. In order to characterize the clouds, we determine the value of the central density, i.e. n_0, and the radius of the inner flat region, i.e. r_0. For L1517B, we compare the results obtained using this density profile with the phenomenological density law used in Tafalla et al. (2004). The observed line profiles for N_2H^+ and N_2D^+ J=1–0, 2–1, and 3–2 lines are shown in Figures 4 to 16. In order to model our data we have found that some additional constraints were necessary. In particular the extent of the emission has been found to be a critical parameter to derive physical conditions. Our data are in most cases related to one single observed position (except for L183 for which we have a map in several transitions). Fortunately, some clouds presented in this section have been mapped in the J=1–0 transitions

4

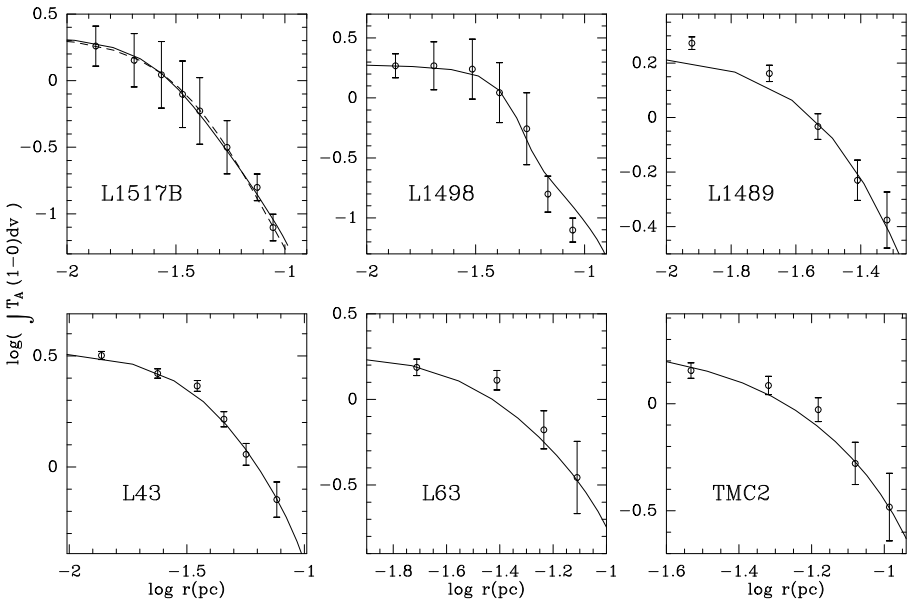


FIG. 2.— Observed radial integrated intensity profiles of L1517B, L1498, L1489, L43, L63 and TMC2 compared to the models. Observational data are from Caselli et al. (2002) (obtained with the FCRAO antenna) and Tafalla et al. (2004) for L1498 and L1517B (30m, Pico Veletta). For each source, the solid lines refer to the emerging intensities of our modeling (see text). For L1517B, the solid line correspond to the density profile used in this work and the dashed one to the profile used in Tafalla et al. (2004).

of N_2H^+ by Caselli et al. (2002), Tafalla et al. (2004), and Crapsi et al. (2005) (In the discussion of the sources, if not specified, N_2H^+ maps refer to data from Caselli et al. (2002)). For six sources (L63, L43, L1489, L1498, L1517B, and TMC–2) they have reported J=1–0 integrated intensity versus impact parameter. Thus, we have checked that the profile of the J=1–0 integrated intensity provided by our models was consistent with those data. For the other clouds, similar data could not be found in the literature.

The radiative transfer models aim at reproducing our J=1–0, 2–1 and 3–2 line intensities and the J=1–0 radial emission profile. Observed positions, central line intensities and adopted distances to the sources are given in Table 1. We report in the same table the J=1–0 emission half power radius (noted r). This corresponds to the radius which encloses half of the J=1–0 total intensity which emerges of the cloud. The convolution of the emerging line intensities with the telescope beam pattern has been done taking into account the characteristics of 30–m IRAM radio telescope (see section 2) and those of the 14–m FCRAO antenna. For the latter we have used a HPBW of 54" at 91 GHz and a beam efficiency of 0.51. Nevertheless, the error beam size for the FCRAO antenna is not known but must be taken into account. In our modeling, we arbitrarily assume a size of 180". As quoted above, the radial intensity profile enables to constrain the way density and abundance vary through the cloud. We stress that the density profiles determined in the following section depend essentially on the observations of the J=1–0 line. Hence, an accurate description of the radiation pattern of the FCRAO antenna is needed to obtain the best estimates for the physical parameters of the clouds. We have checked the effect of introducing different error beam sizes for the FCRAO antenna, and the largest differences are obtained when the error beam is not taken into account, which leads to J=1–0 line intensities 20–30% lower for the same physical conditions and source structure. This effect could be compensated by increasing the size of the central core, r_0, by 5"–10", decreasing its density, n_0, and increasing the abundance of N_2H^+ in the outer region of the clouds.

For some sources, we have included infall velocity fields in order to reproduce the spectral features seen in the J=2–1 line. The profiles used consist of a $v \propto r$ function which corresponds to infalling cores for all sources, except for L1517B. Despite the inclusion of these velocity fields, we have observed frequency offsets between the observations and the models. In table 2, we report the V_{LSR} determined from our J=1–0 data, the corrections to this value for the other lines (V_{LSR} and corrections are determined by a χ square fitting), and the velocity gradient found in the sources. For all of them, we find that the J=2–1 and J=3–2 lines have $V_{LSR} \sim 30$ m s^{-1} larger than the V_{LSR} of the J=1–0 line. This would be consistent with the view of a static core with an infalling envelope as the J=2–1 and J=3–2 lines arise from the densest part of the cloud. However, we think that the effect, 20 and 30 kHz for the J=2–1 and J=3–2 lines respectively, is within the accuracy of the laboratory frequencies of N_2H^+ (see e.g. Amano et al. 2005). Consequently, the range of model parameters is limited by the laboratory accuracy in the frequencies.

3.1. *Individual core properties*

In this section, the cloud physical parameters (see Table 3), obtained from the modeling of our data, are discussed. In the following discussion, we use the notation $r_D \equiv X(N_2D^+)/X(N_2H^+)$ to refer to the isotopologues abundance ratio. This quantity differs from the column density ratio (referred to as $R \equiv N(N_2D^+)/N(N_2H^+)$) in the case of three clouds (L63, TMC2 and the two molecular peaks in L183) for which r_D has been found to change with radius. R represents in all cases an averaged value

5

	N_2H^+			N_2D^+	
Source	$V_{LSR}(J=1–0)$	$\delta\ v_{LSR}(J=2–1)$	$\delta\ v_{LSR}(J=3–2)$	$\delta\ v_{LSR}(J=3–2)$	Δ v (km s^{-1} pc^{-1})
L1489	6.74	0.02	0.07	0.04	-1.3
TMC2	6.17	0.02	0.01	0.06	-0.9
L183(C)	2.40	0.01	0.04	0.04	-0.2
L183(N)	2.41	....	0.01	0.06	-0.0
L43	0.74	0.03	0.04	0.01	-0.4
L63	5.73	0.02	0.04	0.03	-0.0
L1251C	-4.74	0.02	0.02	0.02	-0.5
L1498	7.80	....	....	....	-0.0
TMC1(NH3)	5.98	....	....	....	-0.8
L1517B	5.78	0.04	....	....	1.4

TABLE 2
V_{LSR} obtained for the different transitions of N_2H^+ and N_2D^+, by minimizing the chi square between observed and modeled lines. All the values are given in comparison to the V_{LSR} of the J=1–0 line, i.e. $V_{LSR} = V_{LSR}(J=1–0) + \delta\ v_{LSR}$. Δ v corresponds to the velocity gradient used in the models. Note that L1517B is the only cloud with an outward gradient.

Source	r_0	n_0	r_1	T	X	r_2	T	X	r_3	T	X	M(r<2')	r_D	$N(N_2H^+)$	$N(N_2D^+)$	R
L1489	24	5.8	35	8	0.8	65	9	0.8	100	12	0.1	8.2	0.17	7.66	1.30	0.17
L63	23	7.2	20	8	1.4	45	8	0.4	150	15	0.4	13.4	0.64[1]	15.48	6.95	0.45
L43	29	9.2	30	8	0.8	60	11	0.4	150	14	0.3	26.2	0.12	14.11	1.69	0.12
TMC1–NH_3	30	3.5	35	8	1.3	65	12	1.3	175	12	0.1	7.1	0.10	8.91	0.89	0.10
TMC2	60	3.5	40	8	1.1	150	10	0.2	200	13	0.2	22.7	0.73[2]	9.42	5.05	0.54
L183(C)	17	8.6	20	8	1.4	40	9	1.4	225	9	2.1	2.9	0.46[3]	14.11	5.05	0.36
L183(N)	44	1.4	80	9	2.9	225	9	2.0	...	..	...	2.7	0.76[4]	9.94	1.51	0.15
L1251C	29	5.6	21	7	1.5	150	10	0.2	...	..	...	31.1	0.14	14.04	1.96	0.14
L1517B (1)	30	1.9	18	8.5	1.6	180	9.5	1.6	...	..	...	3.9	0.12	7.00	0.84	0.12
L1517B (2)	35	2.0	18	8.5	2.5	180	9.5	2.5	...	..	...	...	0.25	.....	....	....
L1498	70	0.94	70	8	2.5	200	10	0.3	...	..	...	7.6	0.07	8.23	0.57	0.07

TABLE 3
Parameters obtained from the modeling of our observations of N_2H^+ lines for the 10 clouds studied. The density profile is described as $n(H_2) = n_0$ for $r < r_0$ and $n(H_2) = n_0(r_0/r)^2$ for $r > r_0$. Depending on the source, we have introduced 2 or 3 components where we varied the N_2H^+ abundance and the temperature. The radius of the ith component is given as r_i. Abundances are given in units of 10^{-10}, radii in arcsec and n_0 as 10^5 cm^{-3}. For each source, the mass enclosed within a radius of 2' is given (in $M_\odot$) as well as the abundance ratio $r_D = X(N_2D^+)/X(N_2H^+)$. The column densities are in unit of 10^{12} cm^{-2} and their ratio, R, is given in the last column.
[1] the quoted abundance ratio is for radii below 10" and is decreased to 0.25 for greater radii.
[2] the quoted abundance ratio is for radii below 35" and is decreased to 0.1 for greater radii.
[3] the quoted abundance ratio is for radii below 40" and is decreased to 0.05 for greater radii.
[4] the quoted abundance ratio is for radii below 10" and is decreased to 0.05 for greater radii.

along the line of sight of the N_2H^+ volume density.

3.1.1. *L1517B*

Modeled lines and observations of the J=1–0 and J=2–1 transitions of N_2H^+ and N_2D^+ are shown on figure 3. When comparing the line profiles of the two isotopologues, it is important to note the differences which are introduced by their respective abundances, i.e. opacities (see Paper I). We see that the intensity ratio between the different J=1–0 hyperfine components are best reproduced for N_2D^+ which is optically thiner than N_2H^+. This fact supports the idea that hyperfine intensity anomalies are due to radiative effects which occur at high opacities. For the J=2–1 lines of the two isotopologues, we see that the main central emission component is self absorbed for N_2H^+ while it is not for N_2D^+. Moreover, as commented in Paper I, the line profile seen in the J=2–1 line of N_2H^+ is characteristic of expanding flows. A detailed study of L1517B has been reported in Tafalla et al. (2004) where the structure of the cloud is derived from maps of the NH_3 inversion line and 1.2 mm continuum emission. The position we observed corresponds to the N_2H^+ peak intensity given by Caselli et al. (2002), which is situated at (+15",+15") of the N_2H^+ emission peak in the higher resolution map reported by Tafalla et al. (2004). The latter position is also a maximum of the 1.2 mm emission map. In our models we took into account the J=1–0 and J=3–2 lines reported by Tafalla et al. (2004) towards the continuum peak. On figure 2, we compare the J=1–0 radial integrated intensity of our model to the observational data reported in the latter study.

To characterize the velocity structure of L1517B, we introduced a linear outward gradient of 1.4 km s^{-1} pc^{-1} for radii above 20". As pointed out in Paper I, it is rather difficult to constrain velocity fields from observations of the J=1–0 and J=3–2 lines of N_2H^+, while the larger opacity of the J=2–1 line enables a better estimate. From observations of CS emission lines, Tafalla et al. (2004) derived a value for the outward gradient of 2 km s^{-1} pc^{-1}, for radii larger than $\sim$ 70". Hence, this velocity field is consistent with their observations of the J=1–0 and J=3–2 lines of N_2H^+ observed towards the central position.

On Figure 2, we compare the J=1–0 radial intensities obtained with two types of density profiles. The first is the one quoted above (labeled (1) in Table 3) and the second corresponds to the phenomenological profile used

6

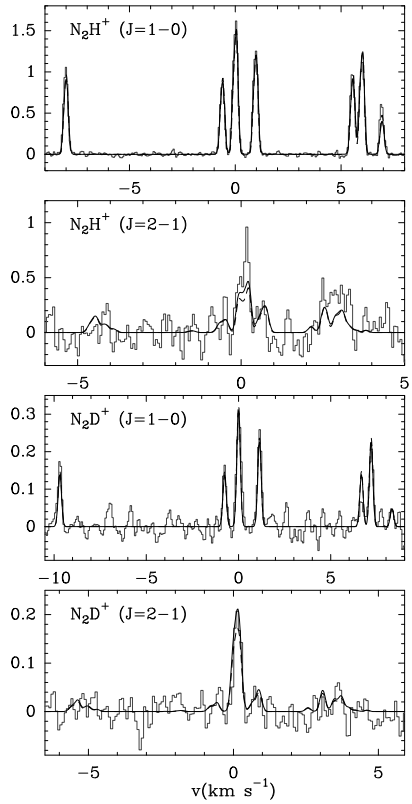


Fig. 3.— Observed and modeled J=1–0 and 2–1 transitions of N_2H^+ and J=2–1 line of N_2D^+ towards L1517B. The solid line corresponds to the density profile used in this work and the dashed one corresponds to the profile used in Tafalla et al. (2004).

by Tafalla et al. (2004) (labeled as (2)). Using the profile (2), we obtain the same estimate than in the latter study, i.e. n_0 = 2.0 10^5 cm $^{-3}$ and r_0 = 35". Moreover, we see that with the present observational data, we are rather insensitive to the exact form of the function which describes the density variations in the cloud, since the two density profiles give similar results for both line shapes and the J=1–0 integrated intensity profile.

Using the two density profiles mentioned above, we also derive different estimates for the N_2H^+ abundance, i.e. 1.6 10^{-10} with (1) and 2.5 10^{-10} with (2). In the latter case, our estimate is higher by $\sim$ 70% with respect to the one obtained by Tafalla et al. (2004), i.e. X(N_2H^+) = 1.5 10^{-10}. The difference is due to the use of different sets of collisional rate coefficients in each studies.

We have determined the D/H ratio that allows to reproduce the J=2–1 line of N_2D^+ for two density profiles. The observed position corresponds to a radius where the density, as given by profile (2), is a factor 1.5 lower than the density given by profile (1). Thus, with the former profile, we derive a higher value for the D/H enrichment, i.e. r_D = 0.25 compared to 0.12. This points out the strong dependence on the assumed density in the determination of r_D. For this source and for the density profile (1), we derive R = 0.12 which is a factor 2 higher than the estimate of 0.06 obtained by Crapsi et al. (2005). Moreover, it is worth noting that both works agree in the estimate of N(N_2H^+), i.e. 7 10^{12} cm^{-2} in the present study compared to 7.9 10^{12} cm^{-2}. The difference in the derived deuterium enrichment comes from the estimates of N(N_2D^+, i.e. 8.4 10^{11} cm^{-2} compared to 5.1 10^{11} cm^{-2}.

Benson & Myers (1989) have estimated a mass of 0.33 $M_\odot$ within a radius of 1.4', which corresponds to a mean volume density of n(H_2)=6 10^3 cm^{-3}. For the same radius, we obtain a mass of 2.5 $M_\odot$. On the other hand, the analysis of emission maps at 850 μm and 450 μm (Kirk et al. 2005) lead to an estimate of n(H_2) $\sim$ 4–5 10^5 cm^{-3}, in qualitative agreement with the central density assessed from our N_2H^+ data.

3.1.2. *L183*

L183 is a well studied object due to its proximity (d=110 pc). It has a non spherical shape with a north–south axis in the density distribution. Recent studies point out a complex chemistry in the cloud, with four main molecular peaks showing characteristics which are interpreted as signs of different stages of evolution (Dickens et al. 2000). The N_2H^+ maximum of intensity is situated near the densest part of the cloud (molecular peak C). A secondary maximum situated $\sim$ 3' to the north (molecular peak N) is also seen in the N_2H^+ intensity map. For this source, the observed position for molecular peak C corresponds to the intensity peak as given by Caselli et al. (2002). It is placed at (-5",+15") with respect to the peak position of the higher resolution maps given by Dickens et al. (2000) and Pagani et al. (2005).

Figure 4 shows peak C observations and models of the J=1–0, 2–1 and 3–2 transitions of N_2H^+, and of the J=3–2 transition of N_2D^+. Figure 5 shows the J=1–0 and 3–2 lines of N_2H^+ and the J=1–0, 2–1 and 3–2 lines of N_2D^+ for peak N. Figures 6 and 7 present maps of the J=1–0 and 2–1 lines of N_2D^+ obtained towards peak C, the latter being obtained with the same data as in Tiné et al. (2000).

There are a number of studies regarding the dust emission properties of L183 (e.g. Kirk et al. (2005) at 450 and 850 μm, Juvela et al. (2002), Pagani et al. (2003) at 200μm and Pagani et al. (2005) at 1.2 mm). From these studies, it seems that the region of molecular peak C is associated with two continuum sources FIR1 (south) and FIR2 (north) separated by $\sim$ 1.5'. The region of FIR1 and FIR2 corresponds to the maximum extinction and minimum temperature in the cloud (Juvela et al. 2002). Also, there might be a gradient of temperature in this region or changes in the composition of the grains since FIR1 is detected at 200 and 450 μm but remains undetected at 850 μm. Moreover, the emission peak FIR2 at 850 μm is shifted to the North compared to that at 200 and 450 μm (Kirk et al. 2005), while the 1.2 mm peak position is shifted to the South. It is worth noting that the maxima of the 1.2 mm and N_2H^+ maps reported in Pagani et al. (2005) do not coincide. From this study, it appears that the maxima of these two maps are shifted by $\sim$ 30" and that the H_2 volume density reaches 2 10^6 cm^{-3} at the position of the 1.2 mm map emission peak. For simplicity, we have modeled the observations of peak C assuming that the density center of our model is at the position of the N_2H^+ emission peak.

For the spectra belonging to peak N, our observations are off by (+2",-40") with respect to the reference position given by Dickens et al. (2000). We have assumed in our

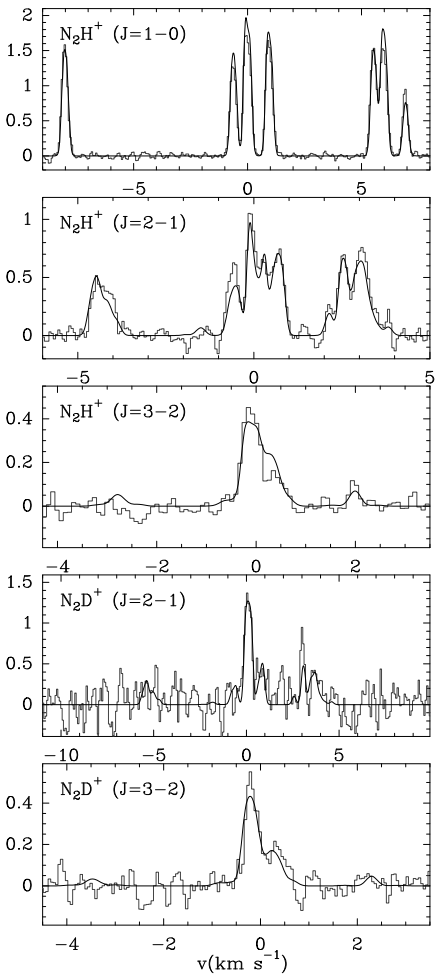


Fig. 4.— Observed and modeled J=1–0, 2–1 and 3–2 lines of N_2H^+ and J=3–2 line of N_2D^+ towards molecular peak C in L183.

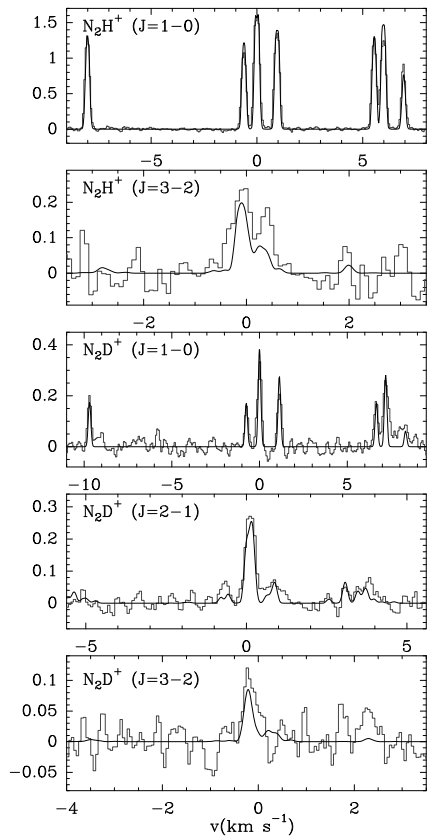


Fig. 5.— Observed and modeled J=1–0 and 3–2 lines of N_2H^+ and J=2–1 and 3–2 lines of N_2D^+ for the molecular peak N in L183.

models that the density peak is centered at the position of our observations which corresponds to the secondary maximum in the N_2H^+ map.

For peak C, in order to fit the observed asymmetry in the J=2–1 transition, we have included a velocity gradient of Δv = -0.2 km s^{-1} pc^{-1}. As discussed in Paper I, this line is sensitive to small velocity gradients, due to the presence of multiple hyperfine components in a small frequency interval. For peak N, no velocity gradient was included since, for this position, the observed lines are insensitive to such small velocity fields (the J=2–1 line was not observed). It is worth noting that the J=2–1 transition of N_2H^+ obtained towards peak C has a peculiar shape that is not observed in any other cloud of this present sample. Hence, the abundance profile obtained for this source is unique, among all our models, since we find that the best agreement between models and observations is obtained by increasing the abundance at large radii.

For the two peaks, we obtain similar N_2H^+ abundances, but different density profiles: peak C is more dense and centrally peaked than peak N. For the former position, our density estimate is consistent with that obtained from sub–mm observations, i.e. n(H_2) = 10^6 cm^{-3} (Kirk et al. 2005).

In order to model the N_2D^+ map shown in Figures 6 and 7, the relative abundance has been set to r_D = 0.46 for radii below r $\sim$ 0.021 pc. For larger radii, the relative abundance is lowered to 0.05. Note that this decrease in abundance is necessary to reproduce the line shapes as it reduces the self–absorption induced by the external layers of the cloud, in the J=2–1 main component of N_2D^+. On the contrary, the main component of the J=2–1 transition of N_2H^+ is strongly self–absorbed and is better reproduced by increasing the N_2H^+ abundance at the outermost radii. Since our model considers spherical geometry while the morphology of the cloud is extended along a North–South axis, we have failed to reproduce the J=2–1 transition for the whole map. Indeed, one can see in Figure 6 that the observed spectrum at the (+30",-10") position is a factor 2 weaker than the one at the (-10",+30") position. Hence, the intensities are well reproduced for declinations between δ = -10" and +10" but are underestimated along the North–South axis. Compared to previous studies, we find a column density ratio of R = 0.36 which is in good agreement with the results of Tiné et al. (2000), i.e. R = 0.33, and higher than the value obtained by Crapsi et al. (2005), i.e. R = 0.22.

From the observations towards peak N, we obtain values for the deuterium enrichment of r_D = 0.76 for radii below 5 10^{-3} pc and 0.05 above. Note that the radius which encloses the central D–rich region is determined

8

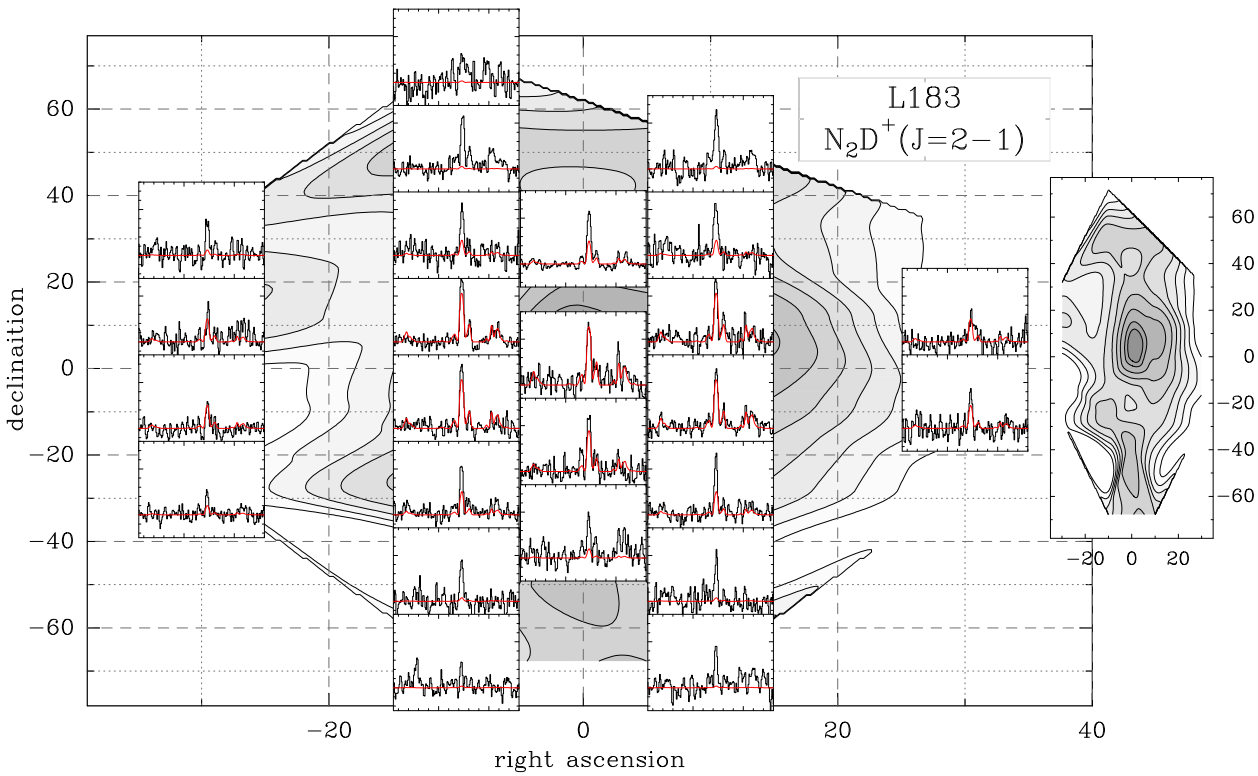


Fig. 6.— Map and modeled lines of the J=2–1 transition of N_2D^+ corresponding to molecular peak C in L183. The reference position of the map is reported in table 1 and corresponds to the N_2H^+ and N_2D^+ observations shown on figure 4. On the right side of the main map, the map of integrated intensity is reported with contour levels going from 20% to 90% of the map peak intensity, by step of 10%. Note that the aspect ratio between right ascension and declination is respected on the right map and show the South–North extent of the cloud.

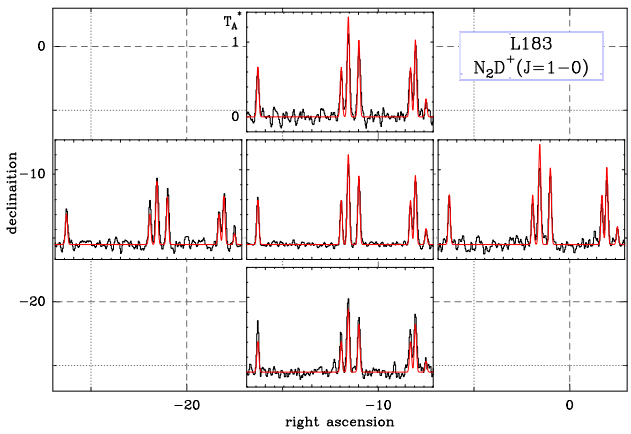


Fig. 7.— Map and modeled lines of the J=1–0 transition of N_2D^+ corresponding to the molecular peak C in L183.

from a single position analysis. Because the angular size of this central region is intermediate between the HPBW of the J=1–0 and 3–2 lines of N_2D^+, (32" and 10" respectively), the J=3–2 line is favored compared to the J=1–0 one. In order to better constrain the variation of the D/H ratio with radius, observations at different positions are needed. For peak N, we derive a column density ratio of R = 0.15 .

3.1.3. *TMC2*

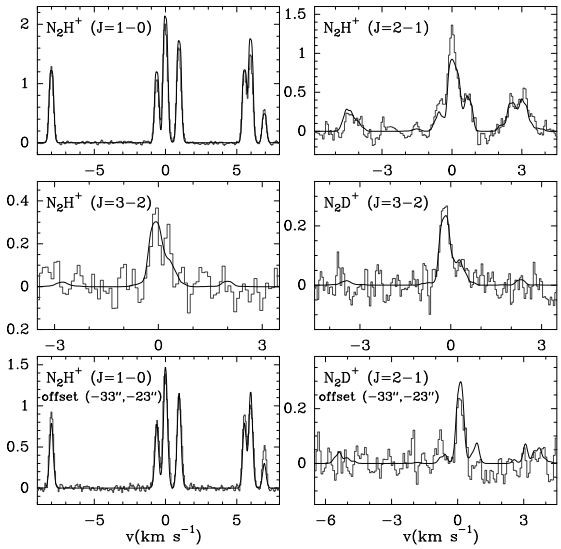


Fig. 8.— Observed and modeled lines for two positions toward TMC2. At the position of the N_2H^+ map peak are shown the J=1–0, 2–1 and 3–2 lines of N_2H^+ and the J=3–2 line of N_2D^+. For the offset position, are shown the J=1–0 line of N_2H^+ and the J=2–1 line of N_2D^+.

In the present study, we report N_2H^+ and N_2D^+ observations for two positions towards TMC2 which are separated by $\sim$ 40". Figure 8 shows the J=1–0, 2–1

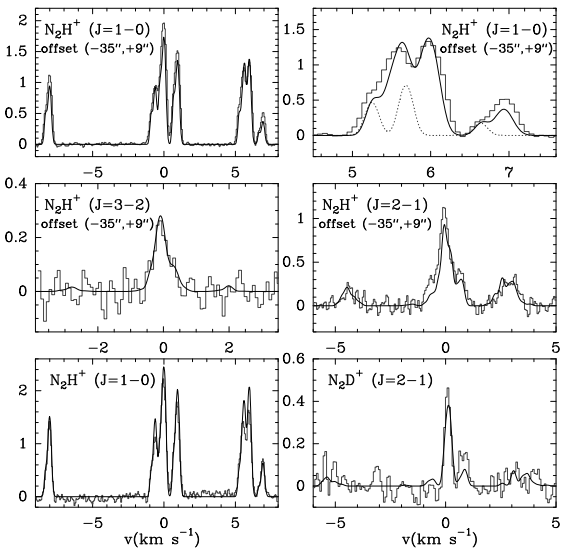


FIG. 9.— Models for the J=1–0, 2–1 and 3–2 line of N_2H^+ and for the J=3–2 line of N_2D^+ observed in TMC1(NH_3). The upper right panel is a blow–up of the low frequency hyperfine triplet in the J=1–0 line, with the second emission component indicated.

and 3–2 observed lines of N_2H^+, and the J=3–2 line of N_2D^+ for the central position. For the (-33",-23") position, N_2H^+ J=1–0 and N_2D^+ J=2–1 lines are shown. Figure 2 shows the J=1–0 radial integrated intensity of the model compared to observational data from Caselli et al. (2002).

This source has been mapped in many molecular lines (e.g. $C^{18}O$, DCO^+ and $H^{13}CO^+$ by Butner et al. (1995), $H^{13}CO^+$ by Onishi et al. (2002) and $C^{18}O$ by Onishi et al. (1996)) as well as in 1.2 mm continuum emission by Crapsi et al. (2005). Large scale visual extinction maps covering the whole region are reported by Cernicharo et al. (1984, 1985). Contrary to other clouds, N_2H^+ and 1.2 mm maps seem to be uncorrelated: while the N_2H^+ peak has a bright 1.2 mm emission counterpart, there are several maxima in the 1.2 mm map which do not correspond to any N_2H^+ peak. In this work, we derive an average central volume density of n(H_2) $\sim$ 3.5 10^5 cm^{-3}, which is in good agreement with the value of 3 10^5 cm^{-3} derived from the analysis of the 1.2 mm emission. However, this value is higher than the estimates obtained from other molecular species. The discrepancy partly arises from a different spatial location of the molecules (see the map of $C^{18}O$ reported by Crapsi et al. (2005) and the map of $H^{13}CO^+$ of Onishi et al. (2002)). On the other hand, N_2H^+ and NH_3 lines (Myers et al. 1979) seem to arise from the same region and an average volume density of 2.5 10^4 cm^{-3} was derived from the latter molecule. Similar values for the average density are given in Butner et al. (1995), based on $C^{18}O$ and DCO^+ lines. Nevertheless, higher density estimates have been obtained using $H^{13}CO^+$ (Onishi et al. 2002). The map of this molecule shows that two emission maxima are located within the NH_3 map corresponding to regions of average volume density $\sim$ 10^5 cm^{-3}.

From NH_3 lines, the mass enclosed within a radius of 3.6' has been estimated to be $\sim$ 16 $M_\odot$, and from $C^{18}O$ lines (Onishi et al. 2002), the mass enclosed within 7.8' is estimated to be $\sim$ 50 $M_\odot$. The density profile given in table 3 corresponds to enclosed masses of 50 $M_\odot$ and 121 $M_\odot$ for the same radii. We stress that the value adopted for r_0 is the most important parameter to derive the mass of the cloud and, in order to obtain similar values than those quoted above and using the same central density, we would have to adopt a value of $r_0 \sim 35$". Adopting such a small value for r_0 does not allow to reproduce the J=1–0 radial integrated intensity.

To reproduce the N_2D^+ spectra obtained towards the two positions, we have decreased the abundance ratio by a factor 7 at radii > 0.024 pc. It is worth noting that a single position analysis enables to reproduce independently each one of the two N_2D^+ spectra, assuming a constant value for r_D. For the central position, such an analysis leads to a ratio of $r_D \sim 0.25$. For this source, Crapsi et al. (2005) reported a column density ratio R = 0.11 . As found for other sources, we obtain a similar estimate for N(N_2H^+) than in Crapsi et al. (2005) (i.e. 9.4 10^{12} and 9.9 10^{12} cm^{-2}), and the difference in R arises from a different estimate for N(N_2D^+). Among the clouds studied in both works, this source is the one with the largest difference in the estimated column density ratio.

3.1.4. *TMC1(NH_3)*

Figure 9 shows observations of N_2H^+ and N_2D^+ towards two positions separated by $\sim$ 35". The reference position is given in table 1 and the second position is located at (-35",+9"). Towards both positions, two velocity components are identified in the observations of the J=1–0 line of N_2H^+. In order to model the faintest component, we have simply added the contribution of two emitting regions. This way of computing the emerging spectra is motivated by the fact that the difference in the V_{LSR} of the two components is larger than the linewidth: the determined V_{LSR} are 5.98 km s^{-1} and 5.68 km s^{-1}, the former being the most intense one. For both positions, the faintest velocity components have been determined to be similar.

The TMC1 ridge is known to have a complex velocity structure with a velocity gradient of $\sim$ 0.2 km s^{-1}, perpendicular to the major axis of the ridge (Olano et al. 1988) , and cores at different V_{LSR} for the same line of sight. Particularly, two components at $\sim$ 5.6 km s^{-1} and 6.0 km s^{-1} have been identified around the cyanopolyyne peak (Tölle et al. 1981). Also, around the ammonia peak, two possible components at $V_{LSR} \sim$ 5.9 km s^{-1} and 5.3–5.4 km s^{-1} are reported by Hirahara et al. (1992) from observations of $C^{34}S$ transitions, the latter being identified as a low density core. The two V_{LSR} components identified in this work are also seen in SO observations (Lique et al. 2006).

As for the previous sources, we obtain a higher density estimate than in previous studies based on the emission from other molecules. See for example the detailed analysis of the density structure along the TMC1 ridge reported by Pratap et al. (1997). At the position of the N_2H^+ peak (ammonia reference position), the density is estimated to be $\sim$ 10^5 cm^{-3} from the analysis of several HC_3N lines. Note that the structure of the cyanopolyyne peak has been probed through interferometric observations (Langer et al. 1995). It has been found that the core of the cloud consists of several high density condensations (n(H_2) $\sim$ 3 10^5 cm^{-3}) with diameters ranging

10

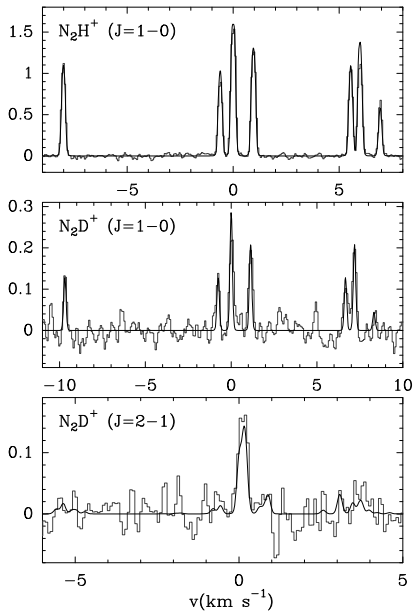


FIG. 10.— Observed and modeled J=1–0 line of N_2H^+, and the J=1–0 and 2–1 lines of N_2D^+ towards L1498.

from 10" to 30", which are embedded in a lower density medium. This result was further confirmed by Tóth et al. (2004) who analyzed ISOPHOT images.

From the J=2–1 line of N_2D^+, we derive $r_D \sim 0.10$ for the ammonia reference position, which is in good agreement with the value of 0.08 reported by Tiné et al. (2000).

3.1.5. *L1498*

Figure 10 shows the J=1–0 line of N_2H^+, and the J=1–0 and 2–1 lines of N_2D^+. L1498 is a nearby molecular cloud located in the Taurus complex. This cloud has been observed in H_2CO (Young et al. 2004), CS (Tafalla et al. 2004) and N_2H^+ (Tafalla et al. 2004; Shirley et al. 2005) and its physical properties have been derived from ISOPHOT observations (Langer et al. 2001) and millimeter observations (Shirley et al. 2005).

As for L1517B, a detailed study of L1498 has been done by Tafalla et al. (2004), and we have used this work as a starting point for our models. The position we observed in this source is at (+10",0") of the 1.2 mm emission peak. In our model, we have assumed that the center of the density profile corresponds to the continuum peak. Figure 2 shows the J=1–0 radial integrated intensity compared to the observational data reported by Tafalla et al. (2004). As noted in that study, a decrease of the abundance in the outer envelope is needed to reproduce the J=1–0 radial intensity profile. Otherwise, the intensity would be overestimated at large radii.

The values we have derived for the density and for the N_2H^+ abundance are consistent with those found by Tafalla et al. (2004). As for L1517B, we derive a higher abundance than in the latter study ($X(N_2H^+)$= 2.5 10^{-10} compared to 1.7 10^{-10}). This is related to the use of different collisional rate coefficients and density profiles in each study. Moreover, we derive the same central density, but with a smaller value for r_0 due to the different analytical expressions of the density profile. Nevertheless, the central density reported in this work

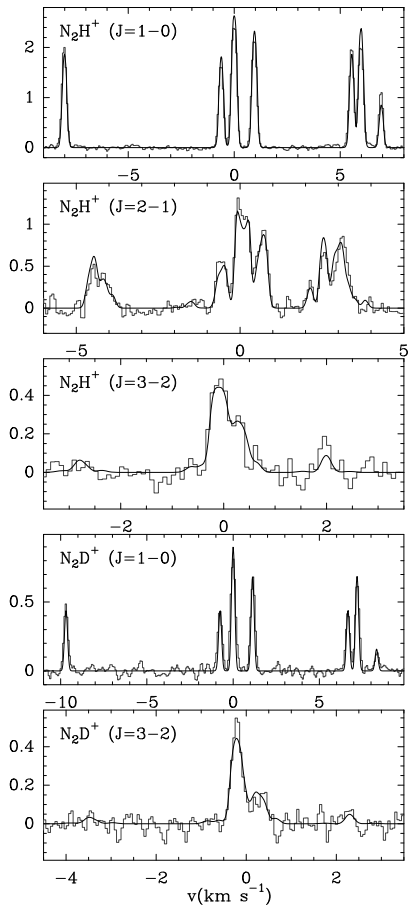


FIG. 11.— Observed and modeled J=1–0, 2–1, and 3–2 lines of N_2H^+ and J=1–0 and 3–2 lines of N_2D^+ towards L63.

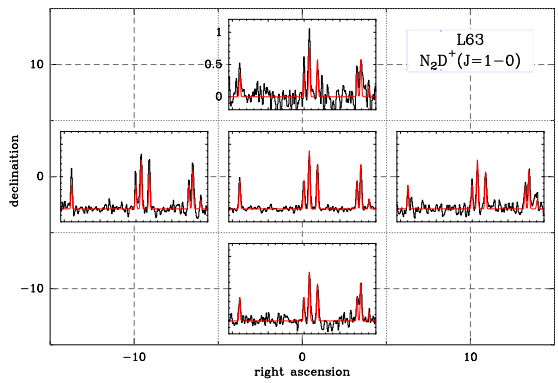


FIG. 12.— Observed and modeled J=1–0 lines of N_2D^+ for five position towards L63.

is higher than what is usually found for this cloud. For example, Shirley et al. (2005) reported a density $\sim$ 1–3 10^4 cm^{-3} from continuum observations at 350 μm, 850 μm and 1.2 mm.

The value we have found for the column density ratio, i.e. R = 0.07, is larger by a factor two than the one reported by Crapsi et al. (2005).

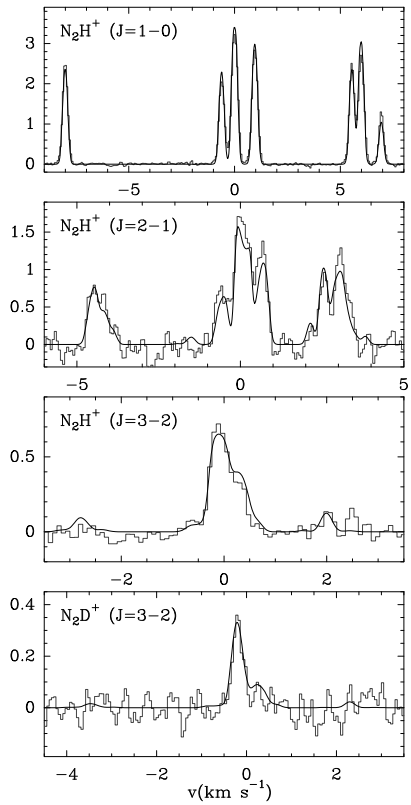


FIG. 13.— Observed and modeled J=1–0, 2–1, and 3–2 lines of N_2H^+ and J=3–2 line of N_2D^+ towards L43.

3.1.6. *L63*

Figure 11 presents the J=1–0, 2–1 and 3–2 lines of N_2H^+ and the J=1–0 and 3–2 lines of N_2D^+. Figure 12 shows a 5 points map of the J=1–0 transition of N_2D^+ (the reference position is given in table 1). Figure 2 compares the J=1–0 radial integrated intensity of the model to observational data reported by Caselli et al. (2002).

In order to simultaneously reproduce the J=1–0 and 3–2 lines of N_2D^+, a step in the isotopologues abundance ratio has been introduced, this ratio varying from $\sim$ 0.6 in the inner 10" to $\sim$ 0.2 at greater radii. Note that the extent of the enriched region favors the intensity in the J=3–2 line compared to the J=1–0 line (see discussion of L183). L63 has been mapped in NH_3 (Benson & Myers 1989) , N_2H^+ and CO (Snell 1981) as well as at 800 μm and 1.3 mm continuum emission (Ward–Thompson et al. 1994, 1999). The intensity peak of both the continuum emission and N_2H^+ maps are found at the same position. The central density and break radius obtained in this work (n_0 = 7.2 10^5 cm^{-3}, r_0 = 0.018 pc) are in excellent agreement with the corresponding values derived by Ward–Thompson et al. (1999) from the analysis of 1.3 mm emission (n_0 = 7.9 10^5 cm^{-3}, r_0 = 0.017 pc). In comparison to the results derived by Benson & Myers (1989) from NH_3 observations, the profile determined in this work corresponds to a more massive cloud (within 2.4', 8 $M_\odot$ from NH_3 compared to 16.5 $M_\odot$ from N_2H^+). Such a discrepancy seems to be present all sources we have modeled.

For this source, we have introduced a radial variation of the temperature, going from 8 K in the inner part to 15 K in the outer envelope. This is consistent with previous works where the temperature has been estimated to be 8 K in the inner 40" (continuum, Ward–Thompson et al. (1999)), 9.7 K inside 2.4' (NH_3, Benson & Myers (1989)), and 15 K within 8' (CO, Snell (1981)). Such an increase of the temperature in the outer regions of clouds is expected due to heating of the gas and dust by cosmic rays.

3.1.7. *L43*

Figure 13 shows the J=1–0, 2–1 and 3–2 lines of N_2H^+ and the J=3–2 line of N_2D^+, and Figure 2 presents the J=1–0 radial integrated intensity from the model compared to the observations reported by Caselli et al. (2002).

The dense core of L43 is composed of one main condensation with a filamentary extent at the South–East. This core is associated with the T–tauri star RNO91 located 1.5' West. As pointed out by Ward–Thompson et al. (1999), the initial cloud might be forming multiple stars, RNO91 being the first to have appeared. From 1.3 mm continuum emission, Ward–Thompson et al. (1999) found an average central volume density of $\sim$ 2 10^6 cm^{-3} within a radius of r_0=0.018 pc, at which a steeper slope is reached. The density profile we have determined is less centrally peaked (i.e r_0 = 0.022 pc, n_0 = 9.2 10^5 cm^{-3}) but leads to the same estimate of the enclosed mass in the cloud: we obtain masses of 1.1 and 8.2 $M_\odot$ within, respectively, 22" and 51". This latter radius corresponds to the geometric average of the FWHM major and minor axis quoted by Ward–Thompson et al. (1999) at a distance of 160 pc. Our results are in excellent agreement with the estimations of 1.2 and 8.2 $M_\odot$ of the latter work.

3.1.8. *L1489*

Figure 14 presents the J=1–0, 2–1 and 3–2 lines of N_2H^+ and the J=3–2 line of N_2D^+. Figure 2 shows the J=1–0 radial integrated intensity compared to observational data obtained by Caselli et al. (2002). Our observation of the J=1–0 line shows asymmetrical line wings with an enhanced red wing that we failed to reproduce in our models. Thus, the integrated intensity shown on Figure 2 is underestimated in the model by comparison to observational data.

This source belongs to the Taurus complex and is associated with the low mass YSO, IRAS 04016+2610 situated $\sim$ 1.2' to the West. The NH_3 map shows one main condensation of radius $\sim$ 0.07 pc with a peak intensity shifted $\sim$ 1' North of the N_2H^+ peak. Benson & Myers (1989) estimated the temperature to be 9.5–10 K and the main condensation mass to be around 1.6–2.1 $M_\odot$, which is lower than our estimate of 6.5 $M_\odot$. On the other hand, observations of HCO^+ lines performed by Onishi et al. (2002) have shown that two condensations are lying in the NH_3 emitting region. These clumps have a low spatial extent (r = 0.018 and 0.016 pc) and correspond to dense cores with masses $\sim$ 1 $M_\odot$.

3.1.9. *L1251C*

Figure 15 shows the J=1–0, 2–1 and 3–2 lines of N_2H^+ and the J=3–2 line of N_2D^+.

L1251C is a dense core belonging to a region of active stellar formation in the Cepheus complex. Large scale

12

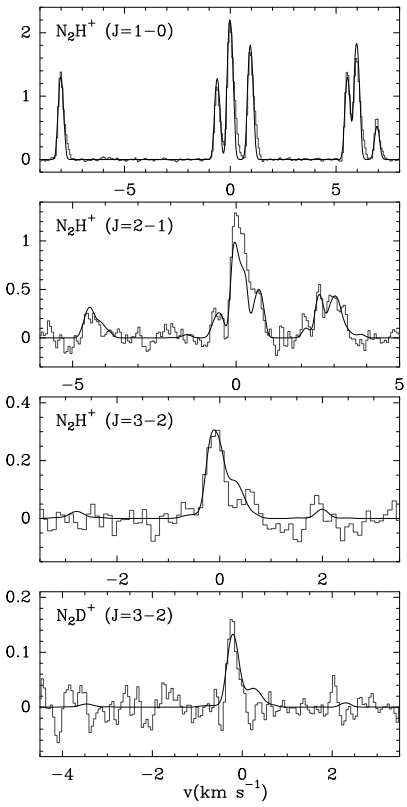


Fig. 14.— Observed and modeled J=1–0, 2–1 and 3–2 lines of N_2H^+ and J=3–2 line of N_2D^+ towards L1489.

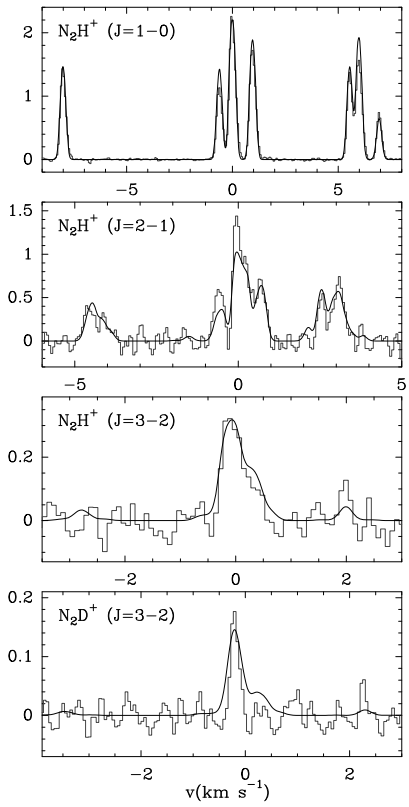


Fig. 15.— Observed and modeled J=1–0, 2–1 and 3–2 lines of N_2H^+ and J=3–2 line of N_2D^+ towards L1251C.

studies of this region are reported for ^{13}CO and $C^{18}O$ by Sato et al. (1992) and for NH_3 by Tóth et al. (1996). As for the other clouds, we have determined a higher density from our N_2H^+ data compared to that obtained from analysis based on other molecular species. This results in a larger mass estimate for the cloud. In previous studies, masses of 5 $M_\odot$ within 62" (Tóth et al. 1996) and 56 $M_\odot$ within 300" (Sato et al. 1992) have been obtained. In this work, we derive masses of 13 and 87 $M_\odot$ respectively.

3.2. *Discussion*

For all sources where the J=1–0 line of N_2D^+ was observed, we have been able to obtain models which reproduce the observed hyperfine intensity ratios. On the other hand, it is often more difficult to obtain such a good agreement when trying to model the J=1–0 hyperfine line intensities of N_2H^+. For this molecule, a number of studies have reported intensity anomalies for the J=1–0 hyperfine transitions (see e.g. Caselli et al. 1995). Between the two isotopologues, the main difference is due to optical thickness. Indeed, when comparing the observations of the J=2–1 lines of N_2H^+ and N_2D^+, we see that, for most sources, we observe self absorption features in the J=2–1 main central component of N_2H^+ while not for N_2D^+. Thus, this fact supports the idea that hyperfine intensity anomalies are due to radiative effects such as scattering in the low density regions of the clouds. Hence, the lower opacity of the J=1–0 line of N_2D^+ compared to N_2H^+ explains why such intensity anomalies are not observed for the deuterated isotopologue.

For most sources, we find a better agreement between models and observations using a N_2H^+ abundance which varies with radius. The N_2H^+ abundance is enhanced in the central region in all models, except for L1517B and for molecular peak C in L183. For L183, the best agreement with observations is found by introducing an increase of the N_2H^+ abundance in the outer envelope. This could indicate a real trend for this source but, on the other hand, it must be confirmed with a more precise description of the morphology of the cloud, as previously discussed. Note that these two clouds are the less massive in our sample (see table 1). For all the other clouds for which we have obtained enclosed masses greater than 5 $M_\odot$ within 2', the N_2H^+ abundance decreases in the outermost regions.

Compared to previous studies, we have derived lower N_2H^+ abundances despite the fact that the collisional rates used in the present work are lower than the rates of HCO^+ – H_2 currently used to interpret N_2H^+ spectra. Models with high density and low abundance are the best to reproduce the J=2–1 line which suffers from self–absorption. Moreover, in the sample of clouds we studied, we find a weak departure in the abundances (less than a factor of 2) to the average N_2H^+ abundance of 1.5 10^{-10}. Note that for the same sample of clouds, the average value for the abundance reported in Caselli et al. (2002) is 4 10^{-10}. In all these clouds, a decrease of the temperature in the inner region below 10 K enables to reproduce best the observations since it increases the opacity of the J=1–0 line. On the other hand, an increase of the temperature with radius allows to minimize

self absorption effects in the J=2–1 line.

In our sample, several clouds have already been analyzed using continuum observations (L63, L43, TMC–2, L183, L1498 and L1489). These studies lead to estimates for the mean volume density which are in good agreement with those derived in this work. Nevertheless, when using other molecules, the differences in density estimates are more important. Part of the discrepancies may arise from the different spatial distribution within the clouds of each molecule. Some of them, such as CO or CS, are known to undergo depletion in the highest density regions and an analysis which assumes a uniform density would lead to a lower value for the cloud density. For the studies based on NH_3, the differences are yet unclear since both molecules seem to be present in the same regions of the clouds, as shown by the corresponding emission maps. Possibly, the lower density estimates derived from NH_3 lines may come from the low critical densities of the (J,K)=(1,1) and (2,2) inversion lines, i.e. $n_c \sim 10^4$ cm^{-3}. Since for the densities of the inner regions of the dense cores, these lines are thermalized, an accurate determination of the kinetic temperature and NH_3 column density is still possible while the lines are rather insensitive to the density. Finally, we obtain that the mass derived for the clouds are in general in good agreement with the estimates obtained from mm or sub–mm emission analysis and higher than the mass derived from the observations of other molecular species.

Note, that the rate coefficients used in this work are calculated for collisions with He. As discussed in Monteiro (1985) for the case of HCO^+ (isoelectronic of N_2H^+), the larger polarizability of H_2 compared to He induces strong variations in the corresponding potential energy surfaces. It entails that the cross sections obtained for HCO^+–H_2 are greater by a factor 2–3 compared to the HCO^+–He ones. In the present work, the collisional rate coefficients are corrected for the difference in the reduced masses of H_2 and He in the boltzmann average. This is a crude approximation which assumes that cross sections for collisions with He and H_2 are similar. Thus, we expect to obtain significant differences, by analogy with the HCO^+ case, for the collisional rates of N_2H^+ with H_2. Therefore, the results obtained have to be regarded with caution and the error on the density and abundance estimates could be as large as a factor 2. The models presented for L1517B and L1498 can serve as a benchmark for the typical variations that we expect using different collisional rate coefficients. Compared to the abundances reported in Tafalla et al. (2004), the values we have derived in this work are within 50–70%.

From N_2D^+ lines, we have derived values for the D/H enrichment in each cloud which are in reasonable agreement with previous determinations, despite the fact that the methods used are often different. In addition, for three of the studied clouds (L63, TMC2 and the two cores in L183), we find that the D/H ratio takes high values (0.5–0.7) in the inner part of the cloud and decreases in the lower density outer regions. Such characteristics are expected from theoretical models which couple the dynamics and chemistry of molecular clouds (Aikawa et al. 2005; Roberts et al. 2003). Moreover, these models predict that a quantitative determination of the deuterium enrichment could probe the evolutionary stage of the collapse. However, as seen in the case of L1517B, a good determination of the variation and absolute values of the isotopologue abundances needs a good knowledge of the density structure of the source. According to the observational data, the two density profiles used to describe L1517B lead to estimates of the D/H ratio which are within a factor of 2.

4. CHEMICAL ANALYSIS

The present analysis of the line profiles of N_2H^+ and N_2D^+ has allowed to derive the profile and temperature dependences together with the overall deuterium fractionation ratio in the various selected pre–stellar cores. Looking at table 3, one may notice that the deduced total column density of N_2H^+ varies within a factor of 2 whereas the deuterated counterpart abundance may vary by factors larger than 6, which leads to fractionation values between 0.07 and 0.5.

A detailed chemical discussion on the deuterium fractionation derived from the present observations is beyond the scope of the present paper and we only want to derive some general trends from the observations. The presence of molecular ions in interstellar environments is readily explained by a succession of ion molecule reactions initiated by cosmic ray (CR) ionization of molecular hydrogen : $H_2 + CR \rightarrow H_3^+ + H$. The H_3^+ molecular ion is an efficient proton donor and reacts with saturated stable molecules such as CO, N_2, HD to produce HCO^+, N_2H^+, H_2D^+. Deuterium enhancement follows when the temperature is low enough so that H_3^+ + HD deuterium exchange reaction may proceed on the exothermic pathway as first proposed by Watson (1974). The H_2D^+ thus produced can further transfer its deuteron to the same neutral molecules, producing DCO^+, N_2D^+, at a rate 3 times smaller than in the reaction involving H_3^+, as 2/3 of the reaction rate coefficient will lead also to HCO^+ and N_2H^+, if statistical arguments may apply. In the reaction of H_2D^+ with HD, D_2H^+ is formed, and a further reaction with HD then leads to the completely deuterated ion D_3^+. These processes have received attention both in astrophysics (Roueff et al. 2000; Roberts & Millar 2000; Roberts et al. 2003; Flower et al. 2004), and in chemical physics studies (Gerlich et al. 2002; Gerlich & Schlemmer 2002). Ramanlal & Tennyson (2004) have summarized the exothermicities involved in the possible reactions involving deuterated substitutes of H_3^+ and H_2, which are typically between 150K and 220K. Temperatures as those derived in Section 3 are thus low enough to inhibit the occurrence of the corresponding reverse reactions and suitable for deuterium enhancement to occur. The confirmed detections of H_2D^+ in the pre-stellar core LDN 1544 (Caselli et al. 2003; Vastel et al. 2006), as well as the recent detection of D_2H^+ in LDN 1689N (Vastel et al. 2004) , have provided strong observational support for this theory. It is important to notice that the isotopologue ions thus formed (N_2H^+, N_2D^+ on the one hand, HCO^+, DCO^+ on the other hand) are then destroyed by the same chemical reactions, i.e., dissociative recombination, reactions with the other abundant neutral species, possible charge transfer reactions with metals, recombination on grains, ... In the absence of specific measurements, one assumes that the rate coefficients involving hydrogenated and deuterated molecular ions are equal. The steady state fractionation ratios N_2D^+ / N_2H^+, DCO^+ / HCO^+ are then directly equal

to the ratio of the formation probabilities of N_2H^+ and N_2D^+ on the one hand and HCO^+ and DCO^+ on the other hand.

In the case of N_2H^+, the main formation route is usually $N_2 + H_3^+$, whereas for N_2D^+, the formation channels involve $N_2 + H_2D^+$, $N_2 + D_2H^+$ and $N_2 + D_3^+$. N_2H^+ may also be produced via $N_2 + H_2D^+$ and $N_2 + D_2H^+$ if these ions become abundant. At steady state, the abundance ratio is given by :

$$\frac{X(N_2D^+)}{X(N_2H^+)} = \frac{X(H_2D^+) + 2\,X(HD_2^+) + 3\,X(D_3^+)}{X(HD_2^+) + 2\,X(H_2D^+) + 3\,X(H_3^+)} \quad (1)$$

where X(x) represents the abundance or the fractional abundance of a particular species x. This relation holds if the overall reaction rate coefficients of N_2 with the various deuterated isotopologues of H_3^+ are equal and if statistical equilibrium determines the branching ratios.

High fractionation ratios such as those found in the studied environments are then directly correlated to high deuteration fractions of the deuterated H_3^+ ions which can occur in highly depleted environments (Roberts et al. 2004; Walmsley et al. 2004; Flower et al. 2004; Roueff et al. 2005). In addition to these reactions, N_2D^+ (DCO^+) may also be formed in the deuteron exchange reaction between D atoms and N_2H^+ (HCO^+).

Density and temperatures are derived from the analysis of the line profiles as shown in Table 3. The deduced fractional abundances of N_2H^+, which are of the order of 10^{-10} compared to H_2, imply a first constraint on the depletions, i.e. the available abundances of the elements in the gas phase. The deuterium fractionation ratio brings an additional limit on these values and also on other physical parameters such as the cosmic ionization rate which is directly related to the ionization fraction.

Steady state model calculations allow to span rapidly the parameters space and to obtain the main physical and chemical characteristics of the environment. We have used an updated chemical model described in Roueff et al. (2005), where we include multiple deuterated species containing up to 5 deuterium atoms (CD_5^+) and the most recent chemical reaction rate coefficients. The gas phase chemical network includes 210 species containing H, D, He, C, N, O, S and a typical metal undergoing charge transfer reactions which are connected through about 3000 chemical reactions. Particular care is paid to dissociative recombination branching ratios which modify considerably the chemical composition of the gas. We mimic the influence of the adsorption on grains by using empirical depletion laws of the various elements. Whereas we fix the gas phase abundances of H, D and He, we introduce variable gas phase abundances for the other elements. The assumed depletion laws are the following :

$$n_C/n_H = 1.40\,10^{-4}\left[1 - \exp\left(-4\,10^4/n_H\right)\right]$$
$$n_N/n_H = 7.94\,10^{-5}\left[1 - \exp\left(-3\,10^4/n_H\right)\right]$$
$$n_O/n_H = 3.50\,10^{-4}\left[1 - \exp\left(-4\,10^4/n_H\right)\right]$$
$$n_S/n_H = 1.85\,10^{-5}\left[1 - \exp\left(-4\,10^4/n_H\right)\right]$$

where n_x stands for the elemental volume density of species x. At low densities, the values correspond to the abundances observed in diffuse and translucent clouds whereas we recover the "standard" elemental abundances

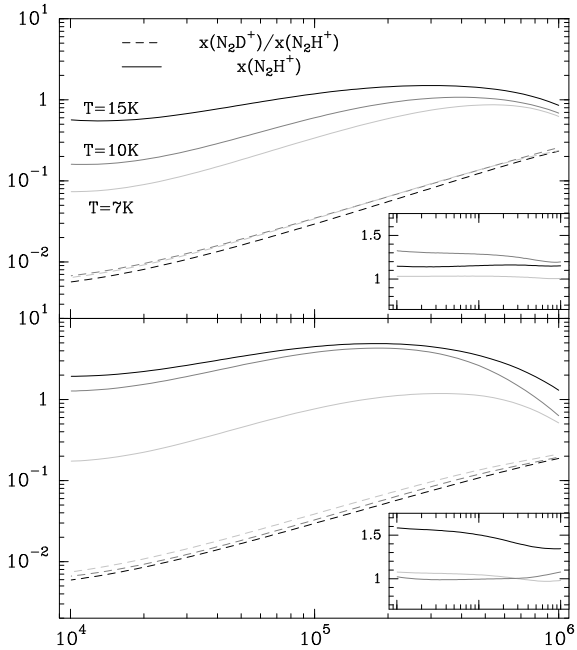


Fig. 16.— N_2H^+ fractional abundances (solid lines, in unit of 10^{-10}) and N_2D^+/N_2H^+ abundances ratio (dashed lines), for a cosmic ray constant of $\zeta = 1\,10^{-17}$ s^{-1} (upper panel) and $\zeta = 5\,10^{-17}$ s^{-1} (lower panel). For each panel, the results are shown for clouds at T = 7K (faint grey), T = 10K (grey) and T = 15K (black). The lower–right box of each panel shows the ratio of N_2D^+/N_2H^+ to the ratio predicted using equation 1.

of TMC1 at n(H_2) = 10^4 cm^{-3}. For H_2 densities in the range between 10^5 and 10^6 cm^{-3}, the elemental abundances of C, N, O and S are in the range of several 10^{-5} - 10^{-6}, corresponding to depletions of 10 - 100.

We solve the charge balance on the grains and allow the atomic ions to neutralize on the mostly negatively charged grains. These processes are important for the overall ionization fraction of the gas and lead to very low ionization fraction of the order of 10^{-9} for densities larger than 10^5 cm^{-3}. Such low values are compatible with the derived value by Caselli et al. (2002) from observed deuterium fractionation in dense cores. We show in Fig. 16, both the fractional abundance of N_2H^+ in units of 10^{-10} and the N_2D^+ / N_2H^+ ratio for densities ranging from 10^4 to 10^6 cm^{-3} and a temperature of 10K. Two CR values are used to probe the role of this important physical parameter.

We see that the obtained results span very nicely the values derived from the observations. To model the N_2H^+ emission, it has been assumed that the density structure was consisting on a power law. We thus derived that observed spectra were consistent with an increase of the temperature with radius, and that, depending on the source, the N_2H^+ abundance was whether constant or decreasing outward. Considering the two CR values assumed we find that the trend derived from the modeling is qualitatively reproduced with $\zeta = 1\,10^{-17}$ s^{-1}. On the other hand, for a higher CR value, the abundance would tend to increase with radius.

The models done in section 3 show that the N_2D^+/N_2H^+ ratio could reach values as high as 0.5 in the innermost regions of the clouds. Figure 16 shows that

chemistry predict a N_2D^+/N_2H^+ ratio greater than 0.1 for densities higher than 2–3 10^5 cm^{-3}, with maximum values of 0.2–0.3. While the maximum values derived from the chemical modeling and from observations are within a factor 2, the trend derived for the ratio, in both cases, are in good agreement. Actually, for four sources, we obtained from observations that the ratio should decrease rapidly with density, a trend reproduced in the chemical modeling.

Note that both absolute abundances and abundances ratio have been found to be sensitive to the adopted depletion law. In contrast, Figure 16 shows that the N_2D^+/N_2H^+ ratio is rather insensitive to variations of the temperature or cosmic ray constant, while the N_2H^+ and N_2D^+ absolute abundances are strongly changed. A variation of the CR value changes both the abundances of H_3^+ isotopologues and of the electrons, which are involved respectively in the main N_2H^+ and N_2D^+ formation and destruction routes. The larger efficiency of formation from H_3^+ isotopologues entails that the absolute abundances increase with CR. Moreover, the similarity of the formation and destruction channels of N_2H^+ and N_2D^+ lead to nearly equal variations, both with the temperature and CR, which explains why the isotopologues abundances ratio remain identical. Finally, we point out that the N_2D^+/N_2H^+ ratio could serve as a probe of the way the C,N,O and S containing species deplete onto grains, since other parameters such as temperature and the cosmic ionization rate just influence the isotopologues absolute abundances similarly.

Figure 16 shows the N_2D^+/N_2H^+ ratio derived from the full chemical network in comparison to the ratio expected from statistical considerations (i.e. equation 1). Wee find a reasonable agreement between the two ratio, the largest differences (for T = 15K and $\zeta = 5\,10^{-17}$ s^{-1}) being of the order of 60%. The largest values in the full modeling are due to an increased N_2D^+ formation through the deuterium exchange reaction between D atoms and N_2H^+. For some specific conditions, this formation route is found efficient.

5. CONCLUSIONS

We have derived estimates of the temperature, density, N_2H^+ and N_2D^+ abundances in a sample of cold dark clouds, by using a radiative transfer modeling which enables to interpret the hyperfine transitions of these molecules. The main conclusions are :

1. Compared to previous studies considering N_2H^+, we generally derive higher densities due to the inclusion in the models of the J=2–1 line. For the conditions prevailing in dark clouds, i.e. $T_K \sim 10$ K, this line is the optically thickest and, in order to prevent strong self absorption effects which are generally not observed, models with high density and low abundance are a preferred. Moreover, an outward increase of the temperature enables to reduce the self absorption in this line.

2. In order to reproduce the J=1–0 hyperfine transitions, the total opacity of this line has to be larger than $\tau \sim 10$. A way to increase the opacity and to still reproduce the other rotational lines is to decrease the temperature in the inner core below T = 10 K. For most sources, we encounter a good agreement with a temperature around T = 8 K in the central region of the clouds.

3. We analyzed the density structure of the clouds and we took into account previous studies where the J=1–0 integrated intensity, as a function of the position on the cloud, were reported. The central average densities and the radii of the inner flat regions, derived using N_2H^+, are in good agreement with the equivalent parameters obtained from sub–mm and mm continuum observations. Compared to other studies based on other molecular species, it seems that N_2H^+ is the only one which allows such a good agreement, since other molecules provide systematically lower H_2 volume densities. For most molecules, it still might be possible to conciliate these estimates by introducing the radial dependence in the molecular abundances which are predicted by theoretical studies of dark clouds chemistry. But, for some species such as NH_3 which are expected to trace the same medium than N_2H^+, the origin of the difference in the density estimates remains unclear.

4. We derive $X(N_2D^+)/X(N_2H^+)$ which are in qualitatively good agreement with previous studies. Moreover, for two of the studied clouds (TMC2 and L183) where we have observed various positions in the cloud, we find that the observed spectra are best reproduced when increasing the D/H ratio in the inner dense regions. We note that for these 2 objects a single position analysis lead to the derivation of a constant ratio throughout the cloud, which was smaller than the central value obtained in the multi position analysis. Thus, for the other objects, the ratio we have derived has to be considered as an average value and a central enhancement of the D/H ratio cannot be ruled out.

   Considering studies that deal with the chemical evolution of protostellar clouds, our results are in qualitative and quantitative agreement with the expected trend of the two isotopologues (Aikawa et al. 2005). Recently, the importance of the multi-deuterated species of H_3^+ in the chemical network was pointed out by Roberts et al. (2003) in order to explain the high deuterium fractionation observed in molecular clouds. This work shows that for various molecular species we should observe D/H ratios approaching unity. Moreover, they show that the deuterium fractionation is particularly efficient in the case of N_2H^+. A detailed time dependent study considering both dynamics and chemistry was reported in Aikawa et al. (2005) for the stages prior to star formation. It confirms that deuterium fractionation can reach high values for N_2H^+ and that the abundance ratio takes larger values in the innermost regions of the clouds. From this latter study, it appears that the fractionation is expected to increase with time when the central density of the inner region increases. Thus, the determination of the deuterium enrichment could serve as a tool to probe the stage of evolution prior to the formation of protostars.

16

The authors thank P. Caselli for providing N_2H^+ observational data. The authors are grateful to I. Jiménez–Serra, J.–R. Pardo and M. Agúndez for their help and suggestions concerning the present manuscript. The authors thank funding support through the programmes PCMI, "Physcico–Chimie du Milieu Interstellaire" and FP6, "Molecular Universe". J. Cernicharo wants to thank Spanish MEC for funding support under grants PANAYA2000–1784, ESP2001–4516, PNAYA2002–10113–E, ESP2002–01627, PNAYA2003–02785, PNAYA2004–0579 and the program ASTROCAM of the Madrid community Governement.

REFERENCES

Aikawa Y., Herbst E., Roberts H. and Caselli P., 2005, ApJ, 620, 330
Amano T., Hirao T., Takano J., 2005, J. Mol. Spectrosc., 234, 170
Benson P.J., Myers P.C., 1989, ApJ, 71, 89
Butner H.M., Lada E.A., Loren R.B., ApJ, 448, 207
Caselli P., Myers P., Thaddeus P., 1995, ApJ, 455, L77
Caselli P., Benson P.J., Myers P., Tafalla M., 2002, ApJ, 572, 238
Caselli P., van der Tak F.F.S., Ceccarelli C., Bacmann A., 2003, A&A, 403, L37
Cernicharo J., Bachiller R., 1984, A&A, 58, 327
Cernicharo J., IRAM internal report.
Cernicharo J., Bachiller R., Duvert G., A&A, 1985, 149, 273
Crapsy A., Caselli P., Walmsley M., Myers P.C., Tafalla M., Lee C.W., Bourke T.L., 2005, ApJ, 619, 379
Daniel F., Dubernet M.–L. and Meuwly M., 2004, J. Chem. Phys., 121, 4540
Daniel F., Dubernet M.–L., Meuwly M., Cernicharo J., 2005, MNRAS, 363, 1083
Daniel F., Cernicharo J., Dubernet M.–L., 2006, ApJ, 648, 461
Dickens J.E., Irvine W.M., Snell R.L., Bergin E.A., Schloerb F.P., Pratap P. and Miralles M.P., 2000, ApJ, 542, 870
Dore L., Caselli P., Beninati S., Bourke T., Myers P.C., Cazzoli, G., 2004, A&A, 413, 1177
Flower D. R., Pineau des Forêts G. & Walmsley C.M. 2004, A&A, 427, 887
Gerlich D., Herbst E. & Roueff E., 2002, Pl.Sp.Sc., 50, 1275
Gerlich D. & Schlemmer S., 2002, Pl.Sp.Sc., 50, 1287
Juvela M., Mattila K., Lethinen K., Lemke D., Laureijs R. and Prusti T., 2002, A.&A., 382, 583
Hirahara Y., Suzuki H., Yamamoto S., Kawaguchi K., Kaifu N., Onishi M., Takano S., Ishikawa S. and Masuda A., 1992, ApJ., 394, 539
Langer W.D., Velusamy T., Kuiper T.B.H., Levin S., Olsen E. and Migenes V., 1995, ApJ, 453, 293
Langer W.D. and Willacy K., 2001, ApJ, 557, 714
Lique F., Cernicharo J., Cox J.–P., 2006, A&A, to be published
Kirk J.M., Ward–Thompson D., André P., 2005, MNRAS, 360, 1506
Monteiro T.S., 1985, MNRAS, 214, 419
Myers P.C., Ho P.T.P., Benson P.J., 1979, ApJ, 233, L141
Olano C.A., Walmsley C.M. and Wilson T.L., 1988, A.&A., 196, 194
Onishi T., Mizuno A., Kawamura A., Ogawa H., Fukui Y., 1996, ApJ, 465, 815
Onishi T., Mizuno A., Kawamura A., Tachihara., Fukui Y., 2002, ApJ, 575, 950
Pagani L., Lagache G., Bacmann A., Motte F., Cambrésy L., Fich M., Teyssier D., Miville–Deschênes M.–A., J.–R. Pardo, Apponi A.J., Stepnik B., 2003, A&A, 406, L59
Pagani L., Pardo J.–R., Apponi A.J., Bacmann A., and Cabrit S., 2005, A&A, 429, 181
Pardo J.R., Cernicharo J., Serabyn G, 2001, IEEE Transactions on Antennas and Propagation, 49, 1683
Parise B., Castets A., Herbst E., Caux E., Ceccarelli C., Mukhopadhyay I., Tielens A.G.G.M., 2004, 416, 159
Parise B., Ceccarelli C., Tielens A.G.G.M., Herbst E., Lefloch B., Caux E., Castets A., Mukhopadhyay I., Pagani L., Loinard L., 2002, 393, 49
Pratap P., Dickens J.E., Snell R.L., Miralles M.P., Bergin E.A., Irvine W.M. and Schloerb F.P., 1997, ApJ, 486, 862
Ramanlal J. ,Tennyson J., 2004, MNRAS, 354, 161
Roberts H., Herbst E. and Millar T.J., 2003, ApJ, 591, L41
Roberts H., Herbst E., Millar T. J., 2004, A&A, 424, 905
Roberts H. & Millar T.J., 2000, A&A, 361, 388
Roueff E., Lis D., van der Tak F., Gerin M., Goldsmith P.F., 2005, A&A, 438, 585
Roueff E., Tiné S., Coudert L.H. et al., 2000, A&A, 354, L63
Sato F., Mizuno A., Nagahama T., Onishi T., Yonekura Y. and Fukui Y., 1994, ApJ, 435, 279
Shirley Y.L., Nordhaus M.K., Grcevich J.M., Evans N.J., Rawlings J.M.C., and Tatematsu K., 2005, ApJ, 632, 982
Snell R.L., 1981, Ap. J. Suppl, 45, 121
Tafalla M., Myers P.C., Caselli P., Walmsley C.M., 2004, A.&A., 416, 191
Tiné S., Roueff E., Falgarone E., Gerin M., Pineau des Forêts G., 2000, A.&A., 356, 1039
Tóth L.V., Walmsley C.M., 1996, A&A, 311, 981
Tóth L.V., Haas M., Lemke D., Mattila K. and Onishi T., 2004, A&A, 420, 533
Tölle F., Ungerechts H., Walmsley C.M., Winnewisser G. and Churchwell E., 1981, A.&A., 95, 143
Vastel C., Phillips T.G., Yoshida H., 2004, ApJ, 606, L127
Vastel C., Phillips T.G., Yoshida H., 2006, Astro-ph 06
Wamsley C.M., Flower D.R., Pineau des Forêts G., 2004, A&A 418, 1035
Walsh M.S., Xu L.-H. and Lees R. M., 1998, J. Mol. Spectrosc., 188, 85
Watson W.D., 1974, ApJ, 188, 35
Ward–Thompson D., Scott P.F., Hills R.E., André P., 1994, MNRAS, 268, 276
Ward–Thompson D., Motte F. and André P., 1999, MNRAS, 305, 143
Young K.E., Lee J.–E., Evans N.J., Goldsmith P.F., Doty S.D., 2004, ApJ, 614, 252

APPENDIX

Radiative Transfer Models for N_2D^+ The rotational and hyperfine coupling constants are taken from Dore et al. (2004). We have used the dipole moment of N_2H^+, i.e. $\mu = 3.4$ D, to derive the line strengths of the N_2D^+ hyperfine lines, according to equation (2) of Paper I. For the hyperfine collisional rate coefficients, we have used the de–excitation rates of N_2H^+ colliding with He (Daniel et al. 2005) and applied the detailed balance relationships to derive the excitation rate coefficients (see below).

Figure 1 shows the excitation temperatures, opacities and brightness temperatures of the J=1–0, 2–1 and 3–2 transitions of N_2H^+ and N_2D^+ obtained under the LVG approximation. The column density is the same for both species and equal to 10^{12} cm^{-2} / (km s^{-1} pc^{-1}). In order to derive the rotational line opacities we have to take into account the hyperfine structure (see Paper I). Excitation temperatures are obtained according to equation (7) of Paper I.

The difference in the excitation processes for the two isotopologues is a consequence of their specific rotational energy structure, and hence, different frequencies and Einstein coefficients for the rotational lines. For N_2D^+, the frequencies of the rotational transitions are lower than those of the main isotopologue by a factor $B(N_2H^+)/B(N_2D^+) = 1.21$.

17

		T=10K		T=20K		T=30K	
j	j'	$R_{j\to j'}(N_2D^+)$	δ (%)	$R_{j\to j'}(N_2D^+)$	δ (%)	$R_{j\to j'}(N_2D^+)$	δ (%)
1	0	103.39	-10.6	91.96	-10.7	88.51	-9.4
2	0	58.20	-7.9	47.91	-6.4	42.09	-4.0
3	0	35.04	-4.7	29.15	-6.5	24.98	-9.3
4	0	19.81	-16.5	17.97	-10.4	16.44	-9.4
5	0	19.33	-13.0	18.65	-12.8	18.01	-12.2
6	0	21.78	-2.7	19.41	-5.2	17.84	-4.9
2	1	175.25	0.0	156.25	-2.4	145.50	-3.3
3	1	107.85	5.7	89.89	-1.1	78.69	-3.7
4	1	64.71	-7.0	59.22	-7.6	54.97	-8.4
5	1	61.24	-13.9	55.96	-13.8	52.23	-13.0
6	1	59.52	1.6	53.17	-3.2	48.58	-4.6
3	2	172.15	-5.8	155.22	-5.7	147.37	-5.4
4	2	125.74	-11.7	114.11	-12.9	106.30	-12.8
5	2	112.87	-2.3	100.39	-4.8	90.80	-6.3
6	2	79.06	8.0	73.04	2.1	67.56	-0.9
4	3	196.35	-2.3	182.35	-3.4	173.38	-3.9
5	3	127.69	3.0	119.03	0.2	111.16	-2.1
6	3	95.84	4.2	93.03	2.8	88.18	0.5
5	4	140.44	-2.2	141.22	-0.5	141.61	-0.6
6	4	110.55	3.4	108.73	1.8	104.69	-0.3
6	5	119.72	-3.2	122.05	-0.7	124.50	0.0

TABLE 1
Rotational rate coefficients for N_2D^+ colliding with He, in units of 10^{-12} cm^3 s^{-1}, and percentage difference with the N_2H^+–He de-excitation rate coefficients.

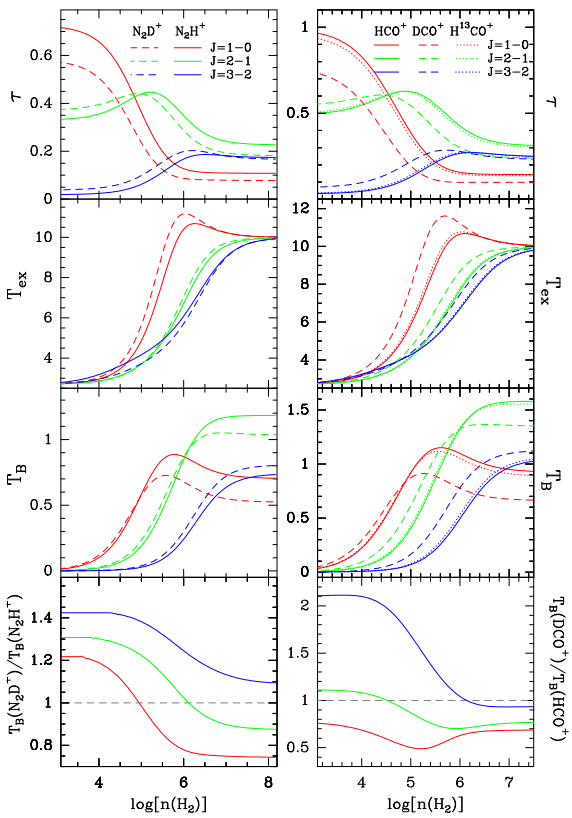


Fig. 1.— J=1–0, 2–1 and 3–2 excitation temperature, opacity and brightness temperature of N_2D^+ (dashed lines) and N_2H^+ (solid lines) on the left column, and of HCO^+ (solid lines), $H^{13}CO^+$ (dotted line) and DCO^+ (long dashed) on the right column. The column density is the same for all molecules and is 10^{12} cm^{-2}/(km s^{-1} pc^{-1}).

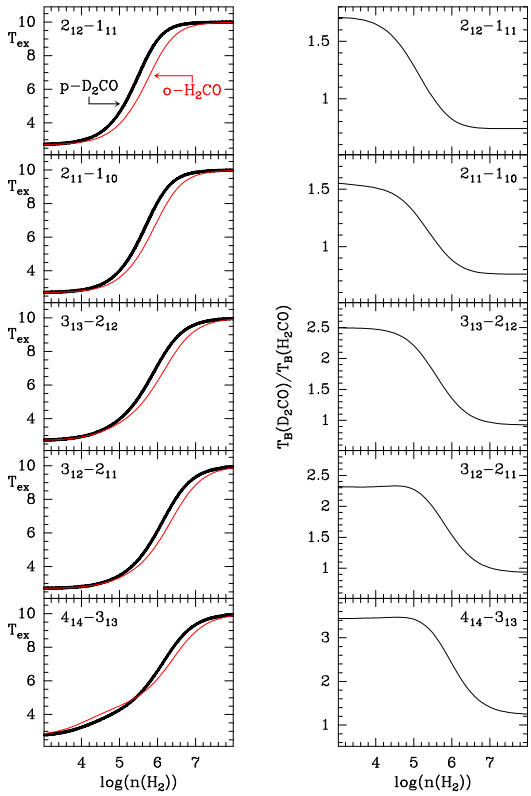


Fig. 2.— Comparison of excitation temperatures of ortho–H_2CO and para–D_2CO and line intensity ratio. Note that the lines quantum numbers correspond to different symetries of the two isotopologues.

18

Consequently, the Einstein coefficients are lower for N_2D^+ by a factor 1.8, which results in lower critical densities if we assume that the de–excitation rate coefficients are identical for both species. This latter assumption has been checked by comparing the rotational rate coefficients of N_2H^+ and N_2D^+ colliding with He (see table 1). The N_2D^+ rate coefficients have been computed by the MOLSCAT[5] code using the potential energy surface given by Daniel et al. (2004). The reduced mass of the colliding system has been modified with respect to the N_2H^+ calculations. However, we have assumed that the mass center for both isotopologues were the same (this enables a straightforward determination of rate coefficients for the deuterated species). The results are given in Table 1. We can see that for temperatures ranging from 10 to 30 K, the differences between the rotational de–excitation rate coefficients of the two isotopologues are $< 20\%$. However, upwards rate coefficients are obtained from detailed balance and they will be different for both isotopologues, being larger for the deuterated species. The difference is small, of the order of 10–20%, for ΔJ=+1 transitions, but becomes as large as a factor 4 for higher ΔJ. The lower Einstein A coefficients and higher upwards rate coefficients for N_2D^+ with respect to N_2H^+ allow the high–J rotational levels to be more efficiently populated for the deuterated species. Hence, the effect introduced by the different rotational constants has to be taken into account when computing the level population for both isotopologues. Figure 1 shows that for identical column densities (10^{12} cm^{-2}) the J=1–0 and 3–2 lines of N_2D^+ have, respectively, lower and higher opacities than those of N_2H^+. This behavior applies to the whole range of densities explored in our calculations. Nevertheless, the change in the critical density is only apparent for the J=1–0 line (see T_{ex} panel of Figure 1). The effect is less evident for the other transitions because rotational excitation temperatures are obtained from the average of the individual hyperfine T_{ex} (c.f. Paper I).

The expected variation of critical densities is more obvious when considering HCO^+, $H^{13}CO^+$ and DCO^+. Figure 1 (right panels) shows that the opacities for each transition vary similarly than N_2H^+. Moreover, on the T_{ex} panel of Figure 1 we see that the critical densities are lower for DCO^+ and $H^{13}CO^+$ than for the main isotopologue. It is worth noting that the intensity ratios $T_B(DCO^+)/T_B(HCO^+)$ and $T_B(N_2D^+)/T_B(N_2H^+)$, depend on the volume density for $10^4 < n(H_2) < 10^6$ cm^{-3} (see bottom panels of Figure 1). This behavior is found even for higher column densities. If the column densities for the deuterated and main species are not the same, then the plots in the bottom panels of Figure 1 should be scaled by the assumed column density ratio.

The effect discussed above for singly deuterated linear molecules could be even more important for multiply deuterated species. In order to evaluate qualitatively this effect we have considered the excitation of two asymmetric top molecules, o–H_2CO and p–D_2CO (note that the quantum numbers for ortho–formaldeyde and its doubly para–deuterated isotopoloque are the same).

Figure 2 shows the excitation temperature in the optically thin case (column density of 10^{12} cm^{-2} for both isotopologues) of different rotational transitions of these species as well as the corresponding line intensity ratios. The difference in the Einstein coefficients for p–D_2CO and o–H_2CO, and the larger upwards excitation rates for the former, produce an important variation in the excitation conditions of these two molecules. The line intensity ratio varies from 1.7 for the transition 2_{12}-1_{11} to 3.4 for the 4_{14}-3_{13} one. We stress that this difference will produce different emitting volumes for each species. Hence, the determination of the degree of deuteration can not be directly related to the column density ratios of the main and deuterated isotopologues.

The effect will be even more important for triply deuterated species like CD_3OH or CD_3CN for which the rotational constant A will change by a factor $\simeq$2.0 and B and C by a factor $\simeq$1.5 (see e.g. Walsh et al. 1998). Thus, the energies of the CD_3OH levels are lower by a factor $\simeq$ 2 compared to CH_3OH. Hence, from detailed balance relationships, upward collisional rates will be found very different for both isotopologues. The global effect in the determination of the deuteration enrichment will also depend on the source physical structure. While the high observed beam averaged abundance ratios for CH_3OH and its doubly and triply deuterated isotopologues can not be ruled out by these excitation effects (see e.g. Parise et al. 2002, 2004), an exact determination of these ratios should take into account the different cloud emitting volumes of these species. The implication for chemical models is obvious since a direct comparison of the derived column densities will always produce higher deuteration factors than the real ones. Thus, detailed radiative transfer models have to be carried out to derive correct values for the deuteration enrichment.

[5] J. M. Hutson and S. Green, MOLSCAT computer code, version 14 (1994), distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the Engineering and Physical Sciences Research Council (UK).

G.5 Article V : Influence d'une nouvelle surface d'énergie potentielle sur la (dés)excitation rotationnelle de H_2O par H_2 à basse température.

A&A 460, 323–329 (2006)
DOI: 10.1051/0004-6361:20065804

Astronomy & Astrophysics

Influence of a new potential energy surface on the rotational (de)excitation of H_2O by H_2 at low temperature

M.-L. Dubernet[1], F. Daniel[1], A. Grosjean[2], A. Faure[3], P. Valiron[3], M. Wernli[3], L. Wiesenfeld[3], C. Rist[3], J. Noga[4], and J. Tennyson[5]

[1] Observatoire de Paris-Meudon, LERMA UMR CNRS 8112, 5 Place Jules Janssen, 92195 Meudon Cedex, France
e-mail: marie-lise.dubernet@obspm.fr
[2] Laboratoire d'Astrophysique, Observatoire de Besançon, UMR CNRS 6091, Université de Franche-Comté, 41 bis avenue de l'Observatoire, BP 1615, 25010 Besançon Cedex, France
[3] Laboratoire d'Astrophysique, Observatoire de Grenoble, UMR CNRS 5571, Université Joseph Fourier, 38041 Grenoble Cedex 09, France
[4] Department of Physical and Theoretical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynska dolina CH1, 84215 Bratislava, Slovakia
[5] Department of Physics and Astronomy, University College London, Gower Street, London WC1E 6BT, UK

Received 12 June 2006 / Accepted 2 August 2006

ABSTRACT

Aims. Using a newly determined 5D potential energy surface for H_2–H_2O we provide an extended and revised set of rate coefficients for de-excitation of the lowest 10 para- and 10 ortho- rotational levels of H_2O by collisions with para-($j = 0$) and ortho-H_2($j = 1$), for kinetic temperatures from 5 K to 20 K.
Methods. Our close coupling scattering calculations involve a slightly improved set of coupled channels with respect to previous calculations. In addition, we discuss the influence of several features of this new 5D interaction on the rotational excitation cross sections.
Results. The new interaction potential leads to significantly different rate coefficients for collisions with para-H_2 ($j = 0$). In particular the de-excitation rate coefficient for the 1_{10} to 1_{01} transition is increased by up to 300% at 5 K. At 20 K this increase is 75%. Rate coefficients for collisions with ortho-H_2($j = 1$) are modified to a lesser extent, by up to 40%. The influence of the new potential on collisions with both para-($j = 0$) and ortho-H_2($j = 1$) is expected to become less pronounced at higher temperatures.

Key words. molecular data – molecular processes – ISM: molecules

1. Introduction

Water is a key molecule for the chemistry and the energy balance of the gas in cold clouds and star forming regions, thanks to its relatively large abundance and large dipole moment. A wealth of observational data has already been obtained by the Infrared Space Observatory (see for example: Cernicharo et al. 2006; Cernicharo & Crovisier 2005; Spinoglio et al. 2001; Tsuji 2001; Wright et al. 2000), the Submillimeter Wave Astronomy Satellite (Melnick et al. 2000) and the ODIN satellite (Sandqvist et al. 2003; Wilson et al. 2003). In the near future the Heterodyne Instrument for the Far-Infrared (HIFI) will be launched on board the Herschel Space Observatory. It will observe with unprecedented sensitivity spectra of many molecules with an emphasis on water lines in regions from cold molecular clouds to star forming regions. The interpretation of these spectra will rely upon the accuracy of the available collisional excitation rate coefficients that enter into the population balance of the emitting levels of the molecules. In temperature range from 5 K to 1500 K the most abundant collider likely to excite the molecules is the hydrogen molecule, followed by the helium atom. In diffuse clouds and photo-ionized environments, water collisions with atomic H and electrons might also play a significant role. Much work has dealt with the rotational or ro-vibrational excitation of many molecules by He or H_2, always trying to improve accuracy (see bibliography in the BASECOL database, Dubernet et al. 2006). Some of the latest calculations (Daniel et al. 2004; Daniel et al. 2005b; Dubernet 2005; Lique et al. 2005) have been used to model astrophysical observations and have shown that careful calculation of the excitation rate coefficients can influence the interpretation of spectra (Daniel et al. 2006, 2005a; Lique & Cernicharo 2006).

Until recently, only calculation of the excitation of water by He was feasible and a series of such calculations were performed in order to determine accurate rate coefficients (Green 1980; Palma et al. 1988b,a, 1989; Maluendes et al. 1992; Green et al. 1993). These studies involved improving the potential energy surface (PES), improving the quality of the scattering calculations and extending previous work either to a larger ranges of temperature or to more transitions.

A pioneering rigid-body 5D PES was obtained by Phillips et al. (1994) for the excitation of the rotational levels of H_2O by H_2. Using this PES, Phillips et al. (1996) computed rate coefficients for temperatures ranging from 20 K to 140 K. Dubernet & Grosjean (2002) and Grosjean et al. (2003) extended this work down to 5 K and pointed out that such low temperature rates are highly sensitive to a proper description of resonances.

Recently an accurate 9D PES for the deformable H_2–H_2O system was calculated by Faure et al. (2005a). This PES combined a) conventional 5D and 9D CCSD(T) calculations

(coupled cluster with perturbative triples), and b) accurate calibration data using the explicitely correlated CCSD(T)-R12 approach (Noga & Kutzelnigg 1994).

As a first application of the 9D PES, high temperature ($1500 < T < 4000$ K) rate constants for the relaxation of the ν_2 bending mode of H_2O were estimated from quasi classical trajectory calculations (Faure et al. 2005a) and the role of rotation in the vibrational relaxation of water was emphasized (Faure et al. 2005b).

Another application of this 9D PES was to construct an accurate 5D PES suitable for inelastic rotational calculations by averaging over H_2 and H_2O ground state vibrational states. As was pointed out in Faure et al. (2005a), this state-averaged PES is very close to a rigid-body PES using state-averaged geometries for H_2O and H_2.

A goal of this paper is to assess the influence of this new 5D PES on the rotational excitation cross sections. The composite nature of the PES also offers an opportunity to discuss the respective importance of the proper state-averaging (or of the proper choice of a rigid-body geometry) and of the R12 corrections towards the CCSD(T) infinite basis set limit.

A second goal is to use the new 5D PES of Faure et al. (2005a) to provide an extended set of rate coefficients between 5 K and 20 K for de-excitation of the lowest 10 para- and 10 ortho- rotational levels of H_2O by collisions with para-($j = 0$) and ortho-H_2($j = 1$). This set includes more rotational transitions than studied by Dubernet & Grosjean (2002) and Grosjean et al. (2003) with the rigid 5D potential energy surface of Phillips et al. (1994). The present calculations therefore use a larger rotational basis set for water in order to ensure convergence for transitions among the highest rotational levels. Another advance on previous calculations (Dubernet & Grosjean 2002; Grosjean et al. 2003; Phillips et al. 1996) is the use of experimental rotational energies (Dabrowski 1984) for the H_2 monomer. Non-equilibrium H_2 ortho-to-para ratios are observed in astrophysics so that the rate coefficients for excitation by ortho-H_2($j = 1$) could be of relevance at temperatures as low as 20 K.

Such highly accurate quantum scattering calculations are extremely computer-time consuming above 20 K. Therefore we present results now in order to make them available to the astronomical community in a timely manner. In the 5 K to 20 K range, contributions from the excited rotational states of H_2 are negligible and it is therefore computationally tractable to use both the best converged basis set and the highest accuracy scattering method. Moreover, the influence of the new PES is expected to be most significant in this low temperature range.

In Sect. 2 we make comparaisons to show the effects of the new PES and in Sect. 3 we describe our methods and present our new results.

2. Influence of the new 5D potential energy surface

Phillips et al. (1994) calculated the interaction potential for 722 points on the surface and for fixed theoretical equilibrium geometries $r_{HH} = 1.402\ a_0$, $r_{OH} = 1.809\ a_0$ and HOH angle equal to 104.52°. The PES was obtained by means of fourth-order pertubation theory (MP4) and was expanded over 48 angular terms. Faure et al. (2005a) followed a three-step procedure: (i) a 5D rigid-rotor PES reference was computed at the CCSD(T) level of theory for fixed theoretical equilibrium geometries $r_{HH} = 1.400\ a_0$, $r_{OH} = 1.809\ a_0$ and HOH angle equal to 104.22°; (ii) this reference surface was then calibrated to a few cm^{-1} accuracy using 812 "high cost" CCSD(T)-R12 calculations; (iii) the R12-corrected rigid rotor surface was then extended to 9D using a new set of CCSD(T) calculations. The resulting 9D PES contains all relevant information to describe the interaction of all H_2O–H_2 isotopologues in zero-point or excited vibrational states. This 9D PES is subsequently averaged over the ground vibrational state of H_2O and H_2 in order to obtain the final average 5D CCSDT(T)-R12 PES. This latter 5D PES involves a conservative angular expansion over 149 angular functions $T_{p_1q_1p_2p}(\Theta, \Phi, \Theta', \Phi', \alpha, \beta, \gamma)$ (according to the conventions in Phillips et al. (1994)). A subset of 83 functions was selected, see Table 1, using a self-consistent Monte Carlo estimator and was checked to be sufficient for scattering calculations (see details below).

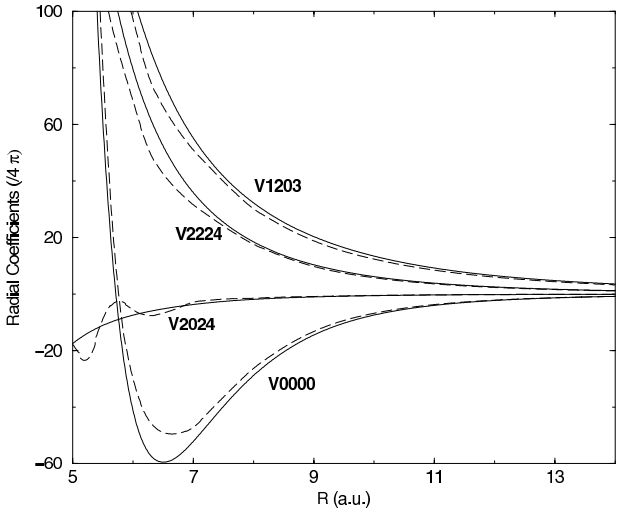


Fig. 1. Comparison of the leading radial coefficients (in cm^{-1}) of the H_2O–H_2 interaction, i.e. the isotropic term, the dipole-quadrupole term V_{1023}, the quadrupole-quadrupole terms V_{2024}, V_{2224}, from Phillips et al. (1994) (dashed lines) with the corresponding terms from the PES of Faure et al. (2005a) (solid lines) used in the present calculations. Note: the radial coefficients are divided by 4π, so that the V_{0000} term represents the isotropic potential.

Figure 1 gives a comparison of the leading radial coefficients from Phillips et al. (1994) with the corresponding terms from the PES of Faure et al. (2005a). Faure et al.'s terms V_{1203} and V_{2224} are more repulsive by a few cm^{-1}, their isotropic V_{0000} term is deeper by about 10 cm^{-1} with a slight shift in the minimum, their V_{2024} term is smoother pointing to an expansion problem in Phillips et al.'s PES.

2.1. Influence of PES on cross sections

In order to probe the influence of the various PES on the scattering results, the rotational state-to-state cross-sections are obtained with exactly the same methods, parameters and molecular basis set sizes as in Dubernet & Grosjean (2002) and Grosjean et al. (2003).

The PES tests are first carried out on the excitation cross sections of ortho-water with para-H_2($j = 0$), at total energies chosen in the energy range necessary to get rate coefficients up to 20 K, i.e. at total energy of 90 cm^{-1}, 200 cm^{-1} and 410 cm^{-1}. At these total energies the number of open channels of ortho-H_2O is respectively 3, 6 and 14. All cross sections but those at 410 cm^{-1} and those among the 3 lowest transitions at 200 cm^{-1} are in the resonant regime.

Table 1. The 83 angular coefficients kept in the angular expansion of the potential energy surface of Faure et al. (2005a).

p_1	q_1	p_2	p	p_1	q_1	p_2	p	p_1	q_1	p_2	p	p_1	q_1	p_2	p	p_1	q_1	p_2	p
0	0	0	0	2	2	2	2	4	0	0	4	5	2	0	5	6	6	4	10
0	0	2	2	2	2	2	3	4	0	2	4	5	2	2	7	7	0	0	7
0	0	4	4	2	2	2	4	4	0	2	6	5	4	0	5	7	0	2	9
1	0	0	1	2	2	4	6	4	0	4	8	5	4	2	5	7	2	0	7
1	0	2	1	2	2	6	8	4	2	0	4	5	4	2	7	7	2	2	9
1	0	2	3	3	0	0	3	4	2	2	2	5	4	4	9	7	2	4	11
1	0	4	3	3	0	2	1	4	2	2	4	6	0	0	6	7	4	0	7
1	0	4	5	3	0	2	3	4	2	2	6	6	0	2	8	7	4	2	9
1	0	6	7	3	0	2	5	4	2	4	8	6	0	4	10	7	6	0	7
2	0	0	2	3	0	4	7	4	4	0	4	6	2	0	6	7	6	2	9
2	0	2	0	3	2	0	3	4	4	2	2	6	2	2	8	7	6	4	11
2	0	2	2	3	2	2	1	4	4	2	4	6	2	4	10	8	6	0	8
2	0	2	4	3	2	2	3	4	4	2	5	6	4	0	6	8	6	2	10
2	0	4	6	3	2	2	4	4	4	2	6	6	4	2	8	9	4	2	11
2	2	0	2	3	2	2	5	4	4	4	8	6	4	4	10	9	6	2	11
2	2	2	0	3	2	4	7	5	0	0	5	6	6	0	6				
2	2	2	1	3	2	6	9	5	0	2	7	6	6	2	8				

The tests aim to probe independently the influence of 3 features of the average 5D PES (Faure et al. 2005a): the number of terms kept in the angular expansion of the PES, the R12 correction and the vibrational corrections and at comparing these results with cross-sections calculated using the Phillips et al. (1994) PES. These detailed tests were not extended to rate coefficients, due to the cumbersome energy grid required to accurately reproduce the resonant structures in the cross-sections (Dubernet & Grosjean 2002).

For the three total energies we find that the 83 angular terms of Table 1 are sufficient to achieve an accuracy better than 0.1% on cross sections compared to using 149 angular functions; therefore all further tests and final rate calculations use 83 angular terms in the potential expansion.

Figure 2 compares the isotropic term of the H_2O-H_2 PES for the PES of Phillips et al. (1994) for steps 1, 2 and 3 of the PES of Faure et al. (2005a). Our CCSD(T) reference PES (step 1) is qualitatively similar to the MP4 PES of Phillips et al. (1994), and mostly differs by a fully converged radial and angular coverage. The R12 correction (step 2) is weakly anisotropic. It lowers the isotropic term by about 7 cm^{-1}, and changes the V_{1203} and V_{2224} terms in a similar fashion to the vibrational correction (step 3) from $R = 7\ a_0$ to infinity; it has little effect both at short range for the V_{1203} and V_{2224} terms and for the V_{2024} term over the whole distance range. On the other hand the vibrational correction slightly deepens the isotropic term beyond $R = 7\ a_0$ while it mostly affects the magnitude of all anisotropic terms at shorter range.

Figure 3 shows cross sections for the excitation of ortho-H_2O by para-$H_2(j = 0)$ obtained for the 4 levels of PES: (1) corresponds to the PES of Phillips et al. (1994); (2) corresponds to the 5D reference PES (Faure et al. 2005a) (step 1); (3) corresponds to step 2 where the R12 correction has been added; (4) gives the cross-section obtained with the full 5D-PES including the vibrational correction.

For the largest cross sections, differences from 1% to 15% occur between Phillips et al.'s PES (Phillips et al. 1994) and the 5D reference PES (Faure et al. 2005a) (step 1), the R12 correction (step 2) brings differences between 3% and 30% compared to the 5D reference PES, the effect decreasing with increasing energy. The vibrational correction (step 3) induces the largest difference, i.e. up to a factor of 2 with respect to the 5D reference PES at low energy and around 20–30% for the strongest

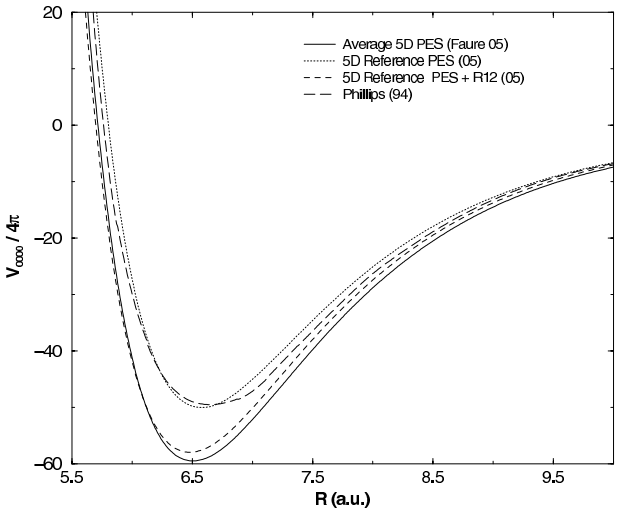


Fig. 2. Comparison of the isotropic H_2O–H_2 interaction terms ($V_{0000}/4\pi$ in cm^{-1}) for various PES: the solid line shows the final average 5D PES, the dotted line gives Phillips et al.'s PES (Phillips et al. 1994), the initial 5D reference PES (Faure et al. 2005a) (step 1) is represented by the long dashed line, and step 2 where the R12 correction has been added is given by the dashed line.

transitions at high energy. Overall the final average 5D PES (Faure et al. 2005a) induces differences in the largest cross sections of up to 40% at 410 cm^{-1}, up to 70% at 200 cm^{-1}, up to a factor 2 at 90 cm^{-1}. Away from the resonance region these large relative variations correspond to small absolute differences (about 1 $Å^2$) on small values of cross sections for collisions with para-$H_2(j = 0)$ as can be seen in Fig. 3.

The absolute differences found for collisions with ortho-$H_2(j = 1)$ are about the same order of magnitude, but excitation cross sections by ortho-$H_2(j = 1)$ are generally an order of magnitude larger than cross sections with para-$H_2(j = 0)$. Therefore the overall effect of the new PES on the excitation cross section with ortho-$H_2(j = 1)$ is not large. But it is found that at a total energy of 265 cm^{-1} and 321.706 cm^{-1} (equivalent respectively to 143.294 cm^{-1} and 200 cm^{-1} for para-$H_2(j = 0)$) both the R12 and the vibrational correction have a similar effect on

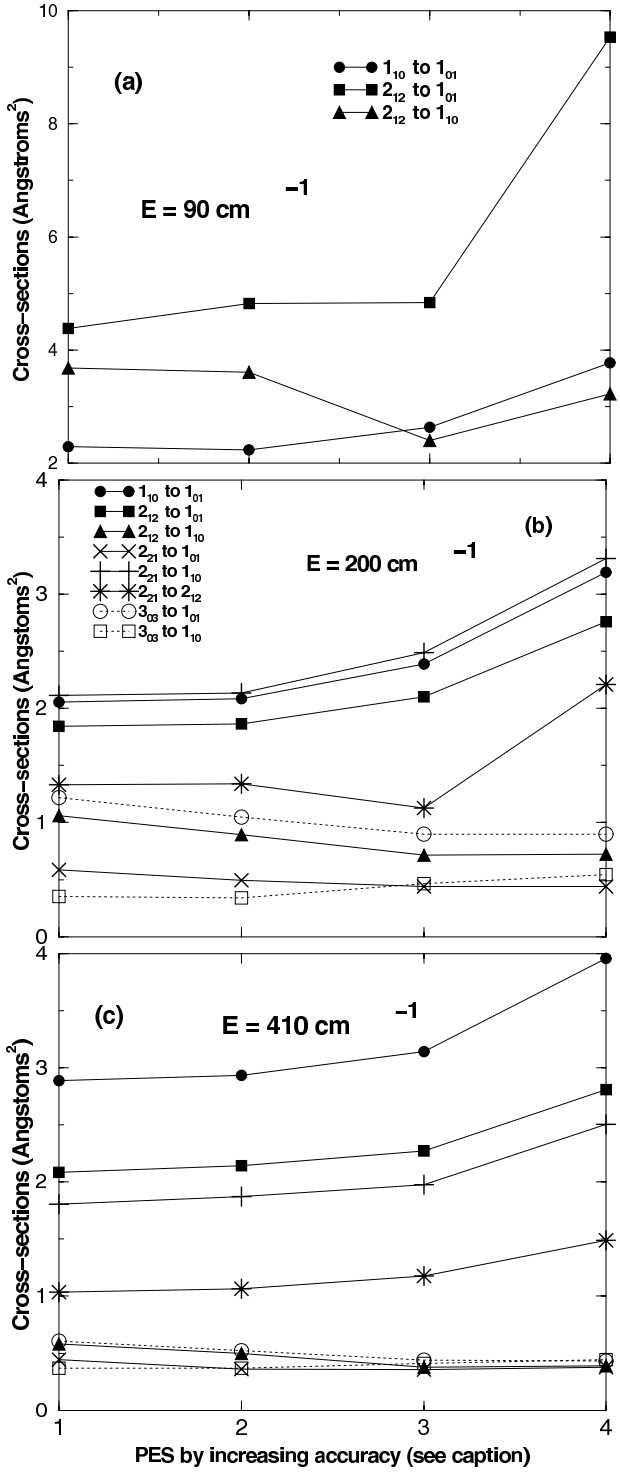


Fig. 3. Cross sections of the rotational excitation of ortho-H_2O by para-$H_2(j = 0)$ obtained at total energy of (a) 90 cm^{-1}, (b) 200 cm^{-1} and (c) 410 cm^{-1} for the 4 levels of PES by increasing accuracy: (1) is Phillips et al.'s PES (Phillips et al. 1994); (2) corresponds to the 5D reference PES (Faure et al. 2005a) (step 1); (3) corresponds to step 2 where the R12 correction has been added; (4) gives the cross-section obtained with the full PES including the vibrational correction.

excitation of cross sections of water by ortho-$H_2(j = 1)$. This is consistent with the fact that the two corrections change the anisotropic terms V_{1203}, V_{2224} in a similar way for the long range part of the potential. For collisions with para-$H_2(j = 0)$, there is no straightforward interpretation of the variation of the cross sections with the R12 and vibrational corrections because of the role of $j(H_2) = 2$ closed channels which account for about 20% to 30% of the cross sections. Nevertheless the generally stronger influence on cross section of the vibrational correction to the PES over the R12 correction seems to be related to the larger vibrationally corrected V_{1203}, V_{2224} and V_{2024} terms for $R < 7\ a_0$.

2.2. Influence of PES on rate coefficients

In order to probe the influence of the new 5D PES (Faure et al. 2005a) we calculate rate coefficients for the excitation of ortho-H_2O with para-$H_2(j = 0)$ and ortho-$H_2(j = 1)$ from 5 K to 20 K, using the same scattering methods as in Dubernet & Grosjean (2002) and Grosjean et al. (2003).

Table 2 gives these rate coefficients at 20 K for some transitions, their ratios at 5 K, 10 K, 20 K with the Dubernet and co-workers rate coefficients (Dubernet & Grosjean 2002; Grosjean et al. 2003) (ratios (3)/(2)) and with Phillips et al. (1996) results (ratios (3)/(1)) and the ratios of the rate coefficients of Dubernet & Grosjean (2002); Grosjean et al. (2003) to those of Phillips et al. (1996) (ratios (2)/(1)).

The ratios (3)/(2) give the effect of using the new PES of Faure et al. (2005a) only, the ratios (2)/(1) show the difference induced by different dynamical calculations, while the ratios (3)/(1) include the effect of both the new PES (Faure et al. 2005a) and of the scattering calculations described elsewhere (Dubernet & Grosjean 2002; Grosjean et al. 2003). The rate coefficients for H_2O-para-$H_2(j = 0)$ presented in Dubernet & Grosjean (2002) were surprisingly different from those presented earlier by Phillips et al. (1996) at 20 K (in spite of using the same PES). In particular, the excitation rate coefficient for the 1_{01}–1_{10} transition of water was more than 50% larger than the Phillips et al. (1996) result. This was thought to be a consequence of an inadequately fine energy grid used by Phillips et al. (1996) in integrating cross-sections over a Maxwellian distribution of kinetic energies. The results of Grosjean et al. (2003) calculated between 5 K and 20 K for ortho-$H_2(j = 1)$ did not present any major difference at 20 K to the Phillips et al. (1996) results. These results are summarized by ratios (2)/(1) in Table 2.

We find that variations due to the PES can be as large as a factor 4 at 5 K for the de-excitation of the 1_{10} to 1_{01} transition by para-$H_2(j = 0)$, then decreasing to a factor 1.76 at 20 K. The (3)/(2) ratios of the transition 3_{03} to 2_{21} show similar behaviors with a factor of 2.74 at 5 K. For other transitions with para-$H_2(j = 0)$ the (3)/(2) ratios are not sensitive to temperature and are either increased by 80–100% or decreased by about 20%, noting that changes due to the PES do not occur uniformally among transitions.

Another feature is that collisions with ortho-$H_2(j = 1)$ are found to be much less sensitive to the PES than those with para-$H_2(j = 0)$. Due to the absence of the dipole-quadrupole coupling term, the cross sections involving para-$H_2(j = 0)$ are about an order of magnitude smaller, and are deeply affected by the strong resonance regime in the 5–20 K temperature range (Dubernet & Grosjean 2002). While the resonance regime is very sensitive to the details of the PES, strongly affecting the para-$H_2(j = 0)$ cross-sections and rates, it plays a smaller role in relative value for ortho-$H_2(j = 1)$, limiting the dependance of the ortho-$H_2(j = 1)$ rates on the PES. Consequently, the variations due to the new

Table 2. Ratios of de-excitation rates for ortho-H_2O colliding with para-(j = 0) and ortho-H_2(j = 1). Part a illustrates the effects at 20 K of an improved treatment of both scattering and PES (Col. (3)/(1)) and of the sole improvement of the scattering treatment (Col. (2)/(1)). The levels are labelled with $j_{K_{-1}K_1}$. The new rates are given for reference (Col. (3)) and slightly differ from the final rates in Table 3 by the collisional treatment (see text). Here (1) stands for calculations of Phillips et al. (1996); (2) for calculations of Dubernet at al. (2002) and Grosjean et al. (2003) using the same PES as in (1) and an improved treatment of scattering; and (3) for the present calculations using the new PES by Faure et al. (2005a) and the same treatment of scattering as in (2). Part b illustrates the influence of the sole PES at 5, 12 and 20 K. Conventions are similar to those of upper part.

Part (a)		Para-H_2(j = 0)			Ortho-H_2(j = 1)		
Initial	Final	(3)/(1)	(2)/(1)	(3)	(3)/(1)	(2)/(1)	(3)
				20 K			
$1_{1,0}$	$1_{0,1}$	2.85	1.62	3.34E-11	1.06	1.01	2.85E-10
$2_{1,2}$	$1_{0,1}$	1.67	1.06	3.38E-11	1.12	1.02	1.09E-10
$2_{1,2}$	$1_{1,0}$	0.95	1.08	1.60E-11	1.14	1.04	1.10E-10
$2_{2,1}$	$1_{0,1}$	0.75	1.01	3.23E-12	1.30	1.05	2.79E-11
$2_{2,1}$	$1_{1,0}$	1.59	1.01	3.30E-11	1.23	1.00	6.66E-11
$2_{2,1}$	$2_{1,2}$	2.12	1.12	1.87E-11	1.11	1.04	9.09E-11
$3_{0,3}$	$1_{0,1}$	0.86	1.02	7.32E-12	1.26	1.17	2.13E-11
$3_{0,3}$	$1_{1,0}$	1.60	0.98	6.06E-12	1.42	1.01	2.41E-11
$3_{0,3}$	$2_{1,2}$	1.56	0.90	3.45E-11	1.23	1.03	1.03E-10
$3_{0,3}$	$2_{2,1}$	1.96	1.12	4.43E-12	1.23	1.05	4.51E-11
Part (b)				ratio (3)/(2)			
		5 K	12 K	20 K	5 K	12 K	20 K
$1_{1,0}$	$1_{0,1}$	4.11	2.15	1.76	1.08	1.07	1.06
$2_{1,2}$	$1_{0,1}$	1.61	1.58	1.57	0.81	1.05	1.10
$2_{1,2}$	$1_{1,0}$	0.74	1.87	0.88	0.77	1.02	1.09
$2_{2,1}$	$1_{0,1}$	0.71	0.72	0.74	0.81	1.15	1.24
$2_{2,1}$	$1_{1,0}$	1.55	1.55	1.56	0.80	1.14	1.23
$2_{2,1}$	$2_{1,2}$	2.09	2.00	1.89	0.69	1.06	1.06
$3_{0,3}$	$1_{0,1}$	0.84	0.83	0.84	0.87	1.05	1.08
$3_{0,3}$	$1_{1,0}$	1.91	1.71	1.63	1.20	1.38	1.40
$3_{0,3}$	$2_{1,2}$	1.99	1.81	1.73	1.05	1.19	1.19
$3_{0,3}$	$2_{2,1}$	2.74	2.07	1.76	1.10	1.15	1.17

PES varies between a few and 40% for collisions with ortho-H_2(j = 1) between 5 K and 20 K.

3. New rotational rate coefficients between 5 K and 20 K

For astrophysical applications a new set of effective de-excitation rate coefficients is now calculated using the average 5D PES of Faure et al. (2005a) and slightly improved scattering calculations compared to the procedure used in the previous sections and described in our previous publications (Dubernet & Grosjean 2002; Grosjean et al. 2003). We use close-coupling calculations for the whole energy range, the H_2 energy levels are now experimental energies (Dabrowski 1984) and the basis set for H_2O has been increased to j_{H_2O} = 8 with a cut-off procedure in energy in order to achieve better accuracy for the last 2 channels. This larger rotational basis set has no influence on the transitions previously considered by Dubernet & Grosjean (2002) and Grosjean et al. (2003). This can be verified by comparing the rate coefficients set (3) of Table 2 with the final rate coefficients of Table 3. The basis sets for para/ortho-H_2 still contain respectively $j(H_2)$ = 0, 2 and $j(H_2)$ = 1, 3. Extreme care was taken to reproduce all resonances correctly and to span the whole energy range necessary to obtain reliable rate coefficients up to 20 K.

Those effective rotational inelastic rate coefficients are given by the sum of the inelastic rate coefficients (Eq. (1)) over the final j_2' states for a given initial j_2:

$$\hat{R}_{j_2}(j\alpha \rightarrow j'\alpha')(T) = \sum_{j_2'} R(j\alpha, j_2 \rightarrow j'\alpha', j_2')(T), \quad (1)$$

and the state-to-state rotational inelastic rate coefficients are the Boltzmann thermal averages of the inelastic cross sections:

$$R(\beta \rightarrow \beta')(T) = \left(\frac{8}{\pi\mu}\right)^{1/2} \frac{1}{(kT)^{3/2}} \int_0^\infty \sigma_{\beta\rightarrow\beta'}(E) E e^{-E/kT} dE, \quad (2)$$

where $\beta \equiv j\alpha, j_2$ and $\beta' \equiv j'\alpha', j_2'$, unprimed and primed quantum numbers label initial and final states of the molecules, j and j_2 are the rotational angular momenta of H_2O and H_2 and α specifies the other H_2O quantum numbers (e.g. K_{-1}, K_1), E is the kinetic energy and k is the Boltzmann constant.

In the temperature range between 5 and 20 K, our effective rate coefficients follow the principle of detailed balance within the calculation error, because there are no transitions to the j_2 = 3 rotational level of ortho-H_2, and transitions to the j_2 = 2 rotational level of para-H_2 are negligeable. Therefore the excitation effective rate coefficients can be obtained by detailed balance using the energy levels given by Green et al. (1993) and listed in the BASECOL database (Dubernet et al. 2006). But in general only the $R(j\alpha, j_2 \rightarrow j'\alpha', j_2')$ and the $R(j\alpha \rightarrow j'\alpha')$ (rate coefficients summed over all final j_2' states and averaged over initial

Table 3. Effective de-excitation rate coefficients for Eq. (2) (in cm^3s^{-1}) for para-H_2O with para-H_2 ($j_2 = 0$) and ortho-H_2 ($j_2 = 1$). The levels are labelled with $j_{K_{-1}K_1}$. The levels are listed by increasing energy.

		Para-H_2O									
		$j_2 = 0$					$j_2 = 1$				
I	F	5	8	12	16	20	5	8	12	16	20
1_{11}	0_{00}	3.59E-11	3.40E-11	3.21E-11	3.07E-11	2.97E-11	1.11E-10	1.13E-10	1.15E-10	1.18E-10	1.20E-10
2_{02}	0_{00}	1.05E-11	1.11E-11	1.18E-11	1.22E-11	1.24E-11	2.62E-11	2.67E-11	2.74E-11	2.79E-11	2.83E-11
2_{02}	1_{11}	2.16E-11	2.25E-11	2.25E-11	2.21E-11	2.15E-11	1.56E-10	1.64E-10	1.71E-10	1.76E-10	1.79E-10
2_{11}	0_{00}	8.62E-14	1.83E-13	2.81E-13	3.38E-13	3.66E-13	9.04E-12	1.00E-11	1.07E-11	1.10E-11	1.12E-11
2_{11}	1_{11}	3.17E-11	3.64E-11	4.07E-11	4.31E-11	4.44E-11	8.94E-11	9.33E-11	9.72E-11	1.00E-10	1.03E-10
2_{11}	2_{02}	1.87E-11	1.93E-11	2.02E-11	2.11E-11	2.18E-11	1.63E-10	1.76E-10	1.90E-10	2.01E-10	2.09E-10
2_{20}	0_{00}	8.72E-13	9.58E-13	1.03E-12	1.07E-12	1.11E-12	9.61E-12	9.57E-12	9.61E-12	9.72E-12	9.86E-12
2_{20}	1_{11}	2.53E-11	2.57E-11	2.60E-11	2.61E-11	2.61E-11	5.40E-11	5.44E-11	5.55E-11	5.66E-11	5.78E-11
2_{20}	2_{02}	3.89E-12	4.15E-12	4.29E-12	4.34E-12	4.35E-12	3.71E-11	3.66E-11	3.61E-11	3.60E-11	3.60E-11
2_{20}	2_{11}	1.96E-11	2.03E-11	2.09E-11	2.13E-11	2.16E-11	1.26E-10	1.32E-10	1.39E-10	1.45E-10	1.50E-10
		Ortho-H_2O									
1_{10}	1_{01}	3.38E-11	3.42E-11	3.40E-11	3.37E-11	3.35E-11	2.35E-10	2.51E-10	2.67E-10	2.80E-10	2.89E-10
2_{12}	1_{01}	3.27E-11	3.26E-11	3.31E-11	3.36E-11	3.39E-11	6.21E-11	7.96E-11	9.32E-11	1.02E-10	1.09E-10
2_{12}	1_{10}	1.19E-11	1.30E-11	1.44E-11	1.54E-11	1.60E-11	6.54E-11	8.38E-11	9.71E-11	1.05E-10	1.10E-10
2_{21}	1_{01}	2.54E-12	2.74E-12	2.97E-12	3.13E-12	3.25E-12	1.64E-11	2.14E-11	2.47E-11	2.66E-11	2.79E-11
2_{21}	1_{10}	3.11E-11	3.19E-11	3.27E-11	3.30E-11	3.31E-11	3.84E-11	5.07E-11	5.89E-11	6.36E-11	6.66E-11
2_{21}	2_{12}	2.15E-11	2.07E-11	1.99E-11	1.93E-11	1.88E-11	4.62E-11	6.37E-11	7.72E-11	8.54E-11	9.09E-11
3_{03}	1_{01}	6.75E-12	6.90E-12	7.08E-12	7.23E-12	7.34E-12	1.66E-11	1.87E-11	2.01E-11	2.08E-11	2.14E-11
3_{03}	1_{10}	7.06E-12	6.77E-12	6.47E-12	6.24E-12	6.06E-12	2.15E-11	2.33E-11	2.40E-11	2.41E-11	2.41E-11
3_{03}	2_{12}	4.00E-11	3.86E-11	3.70E-11	3.57E-11	3.46E-11	7.33E-11	8.47E-11	9.35E-11	9.93E-11	1.03E-10
3_{03}	2_{21}	5.05E-12	5.12E-12	4.92E-12	4.68E-12	4.44E-12	3.16E-11	3.67E-11	4.11E-11	4.37E-11	4.51E-11

j_2 states) satisfy the usual detailed balance relations between forward and reverse rate coefficients, and the $\hat{R}_{j_2}(j\alpha \rightarrow j'\alpha')$ do not since they do not involve a complete thermal average (Phillips et al. 1996).

Tables 3 presents a sub-set of these new effective rate coefficients calculated among the lowest 10 levels of ortho-H_2O and para-H_2O owing to collisions with para-$H_2(j = 0)$ and ortho-$H_2(j = 1)$ at kinetic temperatures ranging from 5 to 20 K. The full set of effective rate coefficients, state-to-state rate coefficients and energy levels used in the calculations can be retrieved from the BASECOL database (Dubernet et al. 2006) or obtained on request from one of the authors (MLD). The BASECOL database (Dubernet et al. 2006) also provides Einstein coefficients taken from either the JPL (Pickett et al. 1998) or the CDMS (Müller et al. 2005) catalogs. The labelling of transitions for the Einstein coefficients is consistant with the labelling of energy levels and rate coefficients.

4. Concluding remarks

A new average 5D potential energy surface has been used to calculate new collisional de-excitation rate coefficients for the lowest 10 levels of ortho and para-water in collision with ortho ($j = 1$) and para-$H_2(j = 0)$ for kinetic temperatures from 5 to 20 K. The new PES of Faure et al. (2005a) leads to a significant re-evaluation of the rate coefficients for the excitation of H_2O by para-$H_2(j = 0)$. Indeed for the 1_{10} to 1_{01} transition observed by the SWAS satellite, the new PES increases the de-excitation rate coefficient by a factor of 4 at 5 K and by 75% at 20 K compared to the previous results of Dubernet et al. (Dubernet & Grosjean 2002; Grosjean et al. 2003), leading to a total increase at 20 K of 185% with respect to the Phillips et al. (1996) results. The de-excitation rate coefficients of other transitions induced by para-H_2 can increase by as much as 100% or decrease by 30%. For collision with ortho-$H_2(j = 1)$ the new PES has a smaller effect on the de-excitation rate coefficients: a maximum change of 40%.

Although fairly accurate, the present 5D PES may still deviate from the CCSD(T) limit by about 1–2 cm^{-1} and has no provision for high excitations beyond the CCSD(T) limit. Recent investigation of CO–H_2 interactions by Noga et al. (2006) indicate that the missing triple and quadruple excitations lower the absolute minimum by about 3 cm^{-1} and change the anisotropic behaviour. However the CO molecule, with its triple bond and small dipole, might be an extreme case in this respect. The implications of such minor PES inaccuracies for the low temperature H_2–H_2O rates is hard to estimate.

Our next goal is to obtain the best possible accuracy for the whole temperature range up to 500 K and for all levels of interest, using close coupling and coupled states methods. Quasi classical calculations are also feasible and provide a fair agreement with quantal calculations down to 100 K (Faure et al. 2006). However they are unreliable for estimating the smallest rates, i.e. below 10^{-11} cm^3 s^{-1}, and quantal calculations therefore are preferred.

Higher temperature, up to 1000 K, rotational rate coefficients will also be obtained using IOS calculations checked against coupled states calculations, and will be compared with vibrational close coupling-IOS (VCC-IOS) calculations in order to test the influence of the first bending state of water.

Acknowledgements. Most scattering calculations were performed at the IDRIS-CNRS and CINES under project 2005 04 1472. This research was supported by the CNRS national program "Physique et Chimie du Milieu Interstellaire" and by the FP6 Research Training Network "Molecular Universe", contract Number: MRTN-CT-200'-512302. F.D. and M.W. were supported by the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche. F.D. wishes to thank Spanish MAE-AECI 2004/2005 for a fellowship grant from Program IIa.

References

Cernicharo, J., & Crovisier, J. 2005, Space Sci. Rev., 119, 29
Cernicharo, J., Goicoechea, J. R., Daniel, F., et al. 2006, ApJ, 649, L33
Dabrowski, I. 1984, Can. J. Phys., 62, 1639
Daniel, F., Dubernet, M.-L., & Meuwly, M. 2004, J. Chem. Phys., 121, 4540
Daniel, F., Cernicharo, J., & Dubernet, M.-L. 2005a, in IAU Symp., 163
Daniel, F., Dubernet, M.-L., Meuwly, M., Cernicharo, J., & Pagani, L. 2005b, MNRAS, 363, 1083
Daniel, F., Cernicharo, J., & Dubernet, M.-L. 2006, ApJ, 648, 461
Dubernet, M., Grosjean, A., Daniel, F., et al. 2006, in Ro-vibrational Collisional Excitation Database: BASECOL, `http://www.obspm.fr/basecol` (Japan: Special Issue of the Journal of Plasma and Fusion Research, series 7, in press)
Dubernet, M. L. 2005, in IAU Symp., 235
Dubernet, M.-L., & Grosjean, A. 2002, A&A, 390, 793
Faure, A., Valiron, P., Wernli, M., et al. 2005a, J. Chem. Phys., 122, 221102
Faure, A., Wiesenfeld, L., Wernli, M., & Valiron, P. 2005b, J. Chem. Phys., 123, 104309
Faure, A., Wiesenfeld, L., Wernli, M., & Valiron, P. 2006, J. Chem. Phys., in press
Green, S. 1980, ApJS, 42, 103
Green, S., Maluendes, S., & McLean, A. D. 1993, ApJS, 85, 181
Grosjean, A., Dubernet, M.-L., & Ceccarelli, C. 2003, A&A, 408, 1197
Lique, F., & Cernicharo, J. 2006, in private communication
Lique, F., Spielfiedel, A., Dubernet, M.-L., & Feautrier, N. 2005, J. Chem. Phys., 123, 4316
Maluendes, S., McLean, A. D., & Green, S. 1992, J. Chem. Phys., 96, 8150
Melnick, G. J., Stauffer, J. R., Ashby, M. L. N., et al. 2000, ApJ, 539, L77
Müller, H. S. P., Schlöder, F., Stutzki, J., & Winnewisser, G. 2005, Journal of Molecular Structure, 742, 215
Noga, J., & Kutzelnigg, W. 1994, J. Chem. Phys., 101, 7738
Noga, J., Kallay, M., & Valiron, P. 2006, Molecular Phys., accepted
Palma, A., Green, S., Defrees, D. J., & McLean, A. D. 1988a, ApJS, 68, 287
Palma, A., Green, S., Defrees, D. J., & McLean, A. D. 1988b, J. Chem. Phys., 89, 1401
Palma, A., Green, S., Defrees, D. J., & McLean, A. D. 1989, ApJS, 70, 681
Phillips, T. R., Maluendes, S., McLean, A. D., & Green, S. 1994, J. Chem. Phys., 101, 5824
Phillips, T. R., Maluendes, S., & Green, S. 1996, ApJS, 107, 467
Pickett, H. M., Poynter, R. L., Cohen, E. A., et al. 1998, J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans., 60, 883
Sandqvist, A., Bergman, P., Black, J. H., et al. 2003, A&A, 402, L63
Spinoglio, L., Codella, C., Benedettini, M., et al. 2001, The Promise of the Herschel Space Observatory, ed. G. L. Pilbratt, J. Cernicharo, A. M. Heras, T. Prusti, & R. Harris, ESA-SP, 460, 495
Tsuji, T. 2001, A&A, 376, L1
Wilson, C. D., Mason, A., Gregersen, E., et al. 2003, A&A, 402, L59
Wright, C. M., vanDishoeck, E. F., Black, J. H., et al. 2000, A&A, 358, 689

G.6 Article VI : Abondance de la vapeur d'eau dans Orion KL

THE ASTROPHYSICAL JOURNAL, 649: L33–L36, 2006 September 20

THE WATER VAPOR ABUNDANCE IN ORION KL OUTFLOWS[1]

JOSÉ CERNICHARO,[2] JAVIER R. GOICOECHEA,[3] FABIEN DANIEL,[2] MERCEDES R. LERATE,[4,5] MICHAEL J. BARLOW,[5] BRUCE M. SWINYARD,[4] EWINE F. VAN DISHOECK,[6] TANYA L. LIM,[4] SERENA VITI,[5] AND JEREMY YATES[5]
Received 2006 May 17; accepted 2006 August 7; published 2006 September 8

ABSTRACT

We present the detection and modeling of more than 70 far-IR pure rotational lines of water vapor, including the ^{18}O and ^{17}O isotopologues, toward Orion KL. Observations were performed with the Long Wavelength Spectrometer in Fabry-Pérot mode ($\lambda/\Delta\lambda \sim 6800$–$9700$) on board the *Infrared Space Observatory* between ~43 and 197 μm. The water line profiles evolve from P Cygni–type profiles (even for the $H_2^{18}O$ lines) to pure emission at wavelengths above ~100 μm. We find that most of the water emission/absorption arises from an extended flow of gas expanding at 25 ± 5 km s^{-1}. Nonlocal radiative transfer models show that much of the water excitation and line profile formation is driven by the dust continuum emission. The derived beam-averaged water abundance is $(2$–$3) \times 10^{-5}$. The inferred gas temperature $T_k = 80$–100 K suggests that (1) water could have been formed in the "plateau" by gas-phase neutral-neutral reactions with activation barriers if the gas was previously heated (e.g., by shocks) to ≥500 K, and/or (2) H_2O formation in the outflow is dominated by in situ evaporation of grain water-ice mantles, and/or (3) H_2O was formed in the innermost and warmer regions (e.g., the hot core) and was swept up in ≈1000 yr, the dynamical timescale of the outflow.

Subject headings: infrared: ISM — ISM: individual (Orion) — ISM: lines and bands — ISM: molecules — line: identification — radiative transfer

Online material: color figure

1. INTRODUCTION

Star-forming regions are associated with violent phenomena such as cloud collapse, molecular outflows, and related shocked regions. Under these conditions the neutral gas is warm, and water vapor is predicted to be abundant (Draine & Roberge 1982) and to play a dominant role in the thermal balance (Neufeld & Kaufman 1993). Unfortunately, ground-based observations of H_2O are difficult, so the determination of water column densities is not straightforward. Nevertheless, ground-based observations of water maser lines have been performed toward Orion KL. From VLBI observations of the 6_{16}–5_{23} line at ~22 GHz, Genzel et al. (1981) determined the kinematics and an expansion velocity for the so-called low-velocity outflow (~18 ± 2 km s^{-1}). The widespread nature of water vapor has been probed with maps of the 3_{13}–2_{20} line at ~183 GHz (Cernicharo et al. 1990, 1994). This was the first time that the water abundance was estimated in the different large-scale components around Orion KL. In addition, the high excitation conditions of the "plateau" gas (a mixture of outflows, shocks, and interactions with the ambient cloud) have been revealed by observations of the 5_{15}–4_{22} line at ~325 GHz (Menten et al. 1990; Cernicharo et al. 1999a). Due to their maser nature, the water abundance determination from these lines is quite involved. Even the observation of the $H_2^{18}O$ 3_{13}–2_{20} line at ~203 GHz gives only poor estimates due to the overlap with other molecular lines (Jacq et al. 1988). The HDO species has also been detected and modeled toward Orion KL (Jacq et al. 1990; Pardo et al. 2001), but the specific gas and dust chemistry has to be taken into account to derive $\chi(H_2O)$.

Infrared Space Observatory (*ISO*; Kessler et al. 1996) spectrometers have provided the opportunity to observe many IR H_2O lines toward bright sources such as Orion KL. In particular, Harwitt et al. (1998) presented eight *ISO* Long Wavelength Spectrometer (LWS) Fabry-Pérot (FP; Clegg et al. 1996) water lines between ~71 and ~125 μm involving energy levels between 300 and 800 K. They estimated $\chi(H_2O) \simeq 5 \times 10^{-4}$; however, the interpretation of these lines should include radiative pumping from IR dust photons. A larger set of weaker IR lines, including those of $H_2^{18}O$ and $H_2^{17}O$, is needed to minimize the opacity effects always associated with $H_2^{16}O$ lines. Orion KL has also been targeted with the Short Wavelength Spectrometer (SWS), tracing a smaller region than that probed by the LWS beam below ~45 μm (van Dishoeck et al. 1998). Nineteen water absorption lines with energies between 200 and 750 K were detected (Wright et al. 2000). These authors suggested that mid-IR water lines arise from the low-velocity outflow and estimated $\chi(H_2O) = (2$–$5) \times 10^{-4}$ (for an assumed temperature of 200–350 K). Most recently, the 1_{10}–1_{01} lines of $H_2^{16}O$ and $H_2^{18}O$ have been observed with the *Submillimeter Wave Astronomy Satellite* (*SWAS*) [$\chi(H_2^{16}O) \simeq 3.5 \times 10^{-4}$; Melnick et al. 2000; Snell et al. 2000] and *Odin* [$\chi(H_2^{16}O) \simeq 10^{-5}$ to 10^{-4}; Olofsson et al. 2003]. In these observations, the $H_2^{16}O$ ground-state line shows widespread emission over a ~5′ region. In this Letter we present all water lines detected in the first far-IR line survey toward Orion KL carried out with the *ISO* LWS (Lerate et al. 2006) and the radiative transfer models that fit the water data set (involving levels up to 2000 K).

2. OBSERVATIONS AND DATA REDUCTION

All water lines within the range of the *ISO* LWS (~43–197 μm) were observed using long integrations with the FP spectrometer (L04 AOT), which provides the largest spectral resolution for the LWS instrument. Preliminary results were presented by Cernicharo

[1] Based on observations with *ISO*, an ESA project with instruments funded by ESA Member States (especially the PI countries: France, Germany, the Netherlands, and the UK) and with the participation of ISAS and NASA.

[2] DAMIR, Instituto de Estructura de la Materia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Serrano 121, 28006 Madrid, Spain; cerni@damir.iem.csic.es.
[3] LERMA, UMR 8112, CNRS, Observatoire de Paris and Ecole Normale Supérieure, 24 Rue Lhomond, 75231 Paris 05, France.
[4] Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, Oxford 0X11 0QX, UK.
[5] University College London, Gower Street, London WC1E 6BT, UK.
[6] Leiden Observatory, PO Box 9513, 2300 RA Leiden, Netherlands.

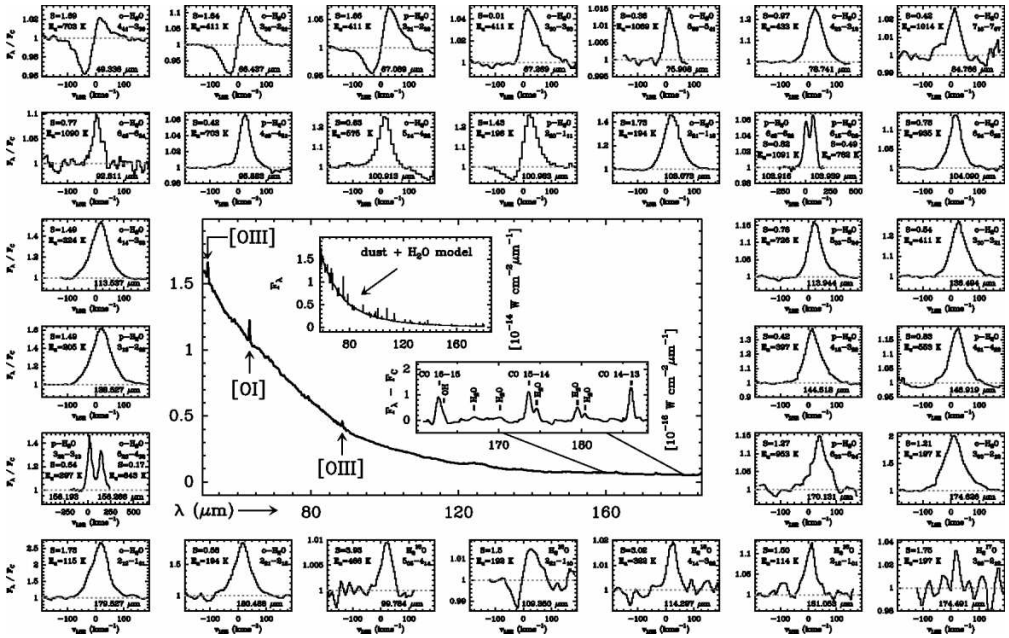


FIG. 1.—Summary of the 70 far-IR water lines detected by the *ISO* LWS FP interferometer toward Orion KL. The ordinate corresponds to the continuum normalized flux and the abscissa to the velocity (in km s^{-1}). Transition rotational numbers, rest wavelengths (in μm), upper level energies (in K) and intrinsic line strengths are shown in each box. The central inset shows the *ISO* LWS-grating observations toward Orion at a resolution of $\lambda/\Delta\lambda \sim 300$. The ordinate corresponds to the absolute flux (in W cm^{-2} μm^{-1}) and the abscissa to the wavelength (in μm). Main molecular features between ~160 and ~197 μm are labeled in a zoom to the grating spectrum. The full radiative transfer model for the far-IR continuum and water line spectrum is also shown in the upper inset.

et al. (1999b). In addition, a complete, less sensitive (L03 AOT), far-IR line survey of Orion has been carried out. Adding both data sets,, more than 70 water lines have been detected (Lerate et al. 2006). The LWS circular aperture size is ~80″, although it slightly depends on the particular LWS detector. In its FP mode the instrumental response is close to a broad-wing Lorentzian with a spectral resolution of $\lambda/\Delta\lambda \sim 6800$–$9700$. Processing of the water lines from AOT L03 was carried out using the Offline Processing (OLP) pipeline and the LWS Interactive Analysis (LIA) package version 10. AOT L04 spectra were analyzed using the *ISO* Spectral Analysis Package (ISAP).[7] The full description of the complex data calibration and reduction process and associated target dedicated time numbers, and all the tabulated line observations and spectroscopic parameters are given by Lerate et al. (2006).

3. RESULTS AND DISCUSSION

A summary of the resulting water lines is shown in Figure 1. From these far-IR observations it is clear that water lines show a complicated behavior. For wavelengths above ~100 μm, $H_2^{16}O$ lines are observed in emission. However, for shorter wavelengths, lines arising from energy levels below ~1000 K and with large line strengths show P Cygni profiles with emission covering a large velocity range. However, those with weak line strengths or those arising from higher energy levels are observed in pure emission. $H_2^{18}O$ lines also show P Cygni–type profiles below ~100 μm. In the $H_2^{18}O$ case, the absorption component is deeper than in the analogous $H_2^{16}O$ transition. Since optical depth effects are much less severe in $H_2^{18}O$ lines, the associated P Cygni–type profiles trace the main origin of far-IR water lines toward Orion KL, i.e., an extended outflow. Pure emission H_2O lines peak around $v \simeq 20$ km s^{-1} (the source v_{LSR} is ~9 km s^{-1}; Scoville et al. 1983), but it is likely that the most opaque lines are redshifted due to self-absorption. On the other hand, water lines detected below ~50 μm are observed in pure absorption with a velocity peak of $v \simeq -10$ km s^{-1} (the same applies to most water lines observed by *ISO* SWS; Wright et al. 2000).

The turnover point between absorption and emission lines is an important clue to interpreting this large data set and determining the relations between continuum+line opacity, line strengths, spatial distribution of gas, and physical conditions. *ISO* observations clearly show that most of the water vapor detected in the IR arises from a flow of gas expanding at 25 ± 5 km s^{-1}. The inferred expansion velocity is consistent with the low-velocity outflow originally revealed by ~22 GHz H_2O maser motions (Genzel et al. 1981), but a contribution from the extended high-velocity outflow could be present (Cernicharo et al. 1994). However, no high-velocity line-wing emission is observed at *ISO*'s sensitivity and signal-to-noise ratio. Similar conclusions have been found for the OH excited rotational lines (Goicoechea et al. 2006).

The main problem with modeling *ISO* data is the limited spatial resolution, which makes it difficult to constrain the size and origin of the water region. Besides, any detailed fit to the data requires a detailed knowledge of the geometry and of the relative distribution of dust continuum and water lines. Fortunately, high angular resolution maps of water at ~183 and ~325 GHz lines do reveal the spatial and velocity distribution of water in Orion (Cernicharo et al. 1994, 1999a). In particular, Cernicharo and coworkers detected at least four different water components: the extended "ridge" (extended quiescent gas), the plateau (including the high- and low-velocity outflows), and the very narrow and strong features associated with the small water bullets observed at ~22 GHz (Genzel et al. 1981).

[7] ISAP is a joint development by the LWS and SWS Instruments Teams and Data Centers. Constributing institutes are CESR, IAS, IPAC, MPE, RAL, and SRON.

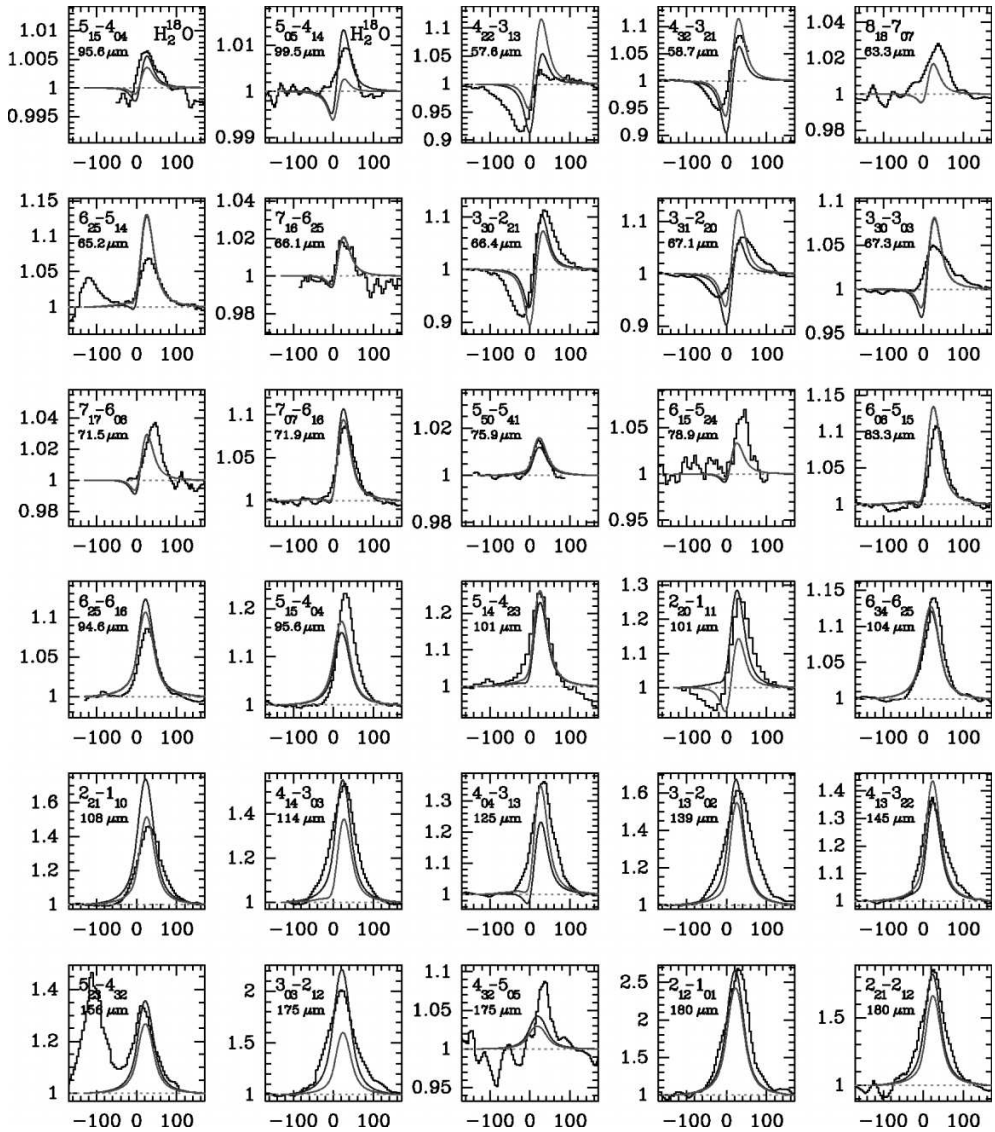


FIG. 2.—Radiative transfer model results discussed in the text. Selected synthetic line profiles (*solid curves*) are shown over the observed *ISO* LWS FP detections (*histograms*). Model parameters are $\chi(H_2^{16}O) = 3 \times 10^{-5}$, $n(H_2) = 3.5 \times 10^5$ cm^{-3} and $T_k = 80$ K (*blue*) and $\chi(H_2^{16}O) = 2 \times 10^{-5}$, $n(H_2) = 2.5 \times 10^5$ cm^{-3}, and $T_k = 100$ K (*red*). The ordinate corresponds to the continuum normalized flux and the abscissa to the velocity (in km s^{-1}). Synthetic line profiles have been convolved with a Gaussian beam of 80″ and with a spectral resolution characterized by a Lorentzian with a width of 33 km s^{-1}. [*See the electronic edition of the Journal for a color version of this figure.*]

In addition, the newly detected far-IR water lines associated with the highest energy levels may have a contribution from the "hot core" (dense and hot inner regions). However, the large far-IR line-plus-continuum opacity will probably hide most of the hot core emission. Finally, radiative transfer effects in the most opaque lines, for example, self-absorption and/or scattering by a lower density diffuse halo may possibly occur at velocity scales not resolved by *ISO*.

In order to estimate the water abundance and the physical conditions prevailing in the expanding gas, we have modeled the first 30 rotational levels of both ortho- and para-H_2O using the same nonlocal code for lines and dust continuum as in the analysis of H_2O toward Sgr B2 (Cernicharo et al. 2006). The code has been described elsewhere (González-Alfonso & Cernicharo 1993) and has been recently improved to take into account a more sophisticated description of the dust emissivity and radiative transfer (F. Daniel et al. 2006, in preparation). The dust continuum emission has a crucial role in the radiative excitation of light species such as H_2O or OH with transitions in the far-IR and has to be correctly taken into account. In our model, level populations are consistently computed in statistical equilibrium considering collisional excitation and pumping by line and continuum photons. Collisional rates were scaled from those of H_2O-He collisions (Green et al. 1993). A three-component model resembling the hot core, the plateau, and the ridge is adopted. In this work we assume that most of the far-IR water lines arise only from the plateau. Of course, a minor contribution in the lowest excitation water lines may come from

the more extended regions (producing narrow line emission), which we do not model here. A low water abundance of (1–8) × 10^{-8} has been estimated in these regions from *SWAS* and *Odin* observations (Snell et al. 2000; Olofsson et al. 2003), and thus the expected contribution to far-IR H_2O lines is small. In order to have the closest view of the IR radiation field seen by water vapor, we have simultaneously tried to reproduce the full SWS/LWS/*ISO* continuum emission between ~10 and ~197 μm. We find that the continuum level for $\lambda > 80$ μm is well reproduced by considering an inner 10″ IR continuum source (the hot core) simulated by a graybody, with a color temperature of 200–250 K, which is optically thick in the far-IR ($\tau_\lambda = 10 \times 150/\lambda$). The dust continuum emission from this hot core is attenuated by the surrounding components that we now describe. Taking into account the spatial extent of the 183 and 325 GHz water emission observed at higher spatial resolution (Cernicharo et al. 1990, 1994, 1999a), we model the plateau as a ~40″ diameter unresolved shell expanding at 25 ± 5 km s^{-1}, where water molecules and dust grains coexist ($T_d = T_k$ is assumed). The radiative effects caused by an additional, only dust, 5′ diameter component (the ridge), with $T_d \simeq 25$ K and $n(H_2) \simeq 10^5$ cm^{-3}, have also been included to fully match the SWS/LWS continuum level. Dust absorption coefficients are computed from tabulated optical grain properties from Draine & Lee (1984), in both the plateau and the ridge. Due to the large optical depth of $H_2^{16}O$ lines in the plateau, we have first modeled the $H_2^{18}O$ lines to obtain a more accurate estimate of the water abundance with less opacity constraint and faster level population convergence. A $^{16}O/^{18}O$ abundance ratio of 500 has been adopted. After a reasonable fit of the $H_2^{18}O$ lines, we iteratively search for the best physical conditions that enable to simultaneously reproduce the $H_2^{16}O$ and $H_2^{18}O$ spectra. Figure 2 shows two representative models that qualitatively and quantitatively reproduce the majority of observed line profiles and intensities. The best models are found for a plateau temperature, density, and water vapor abundance of $T_k = 80$–100 K, $n(H_2) = (2.5–3.5) \times 10^5$ cm^{-3}, and $\chi(H_2^{16}O) = (2–3) \times 10^{-5}$, respectively. The physical conditions inferred from water lines in the plateau are similar to those obtained from OH lines (Goicoechea et al. 2006), which suggests that far-IR lines from both species trace the same expanding gas. The derived water vapor abundance, $\gtrsim 2 \times 10^{-5}$, is obviously an averaged value over the large LWS *ISO* beam and probably indicates that water can be locally more abundant, for example, in the warmer interaction surfaces where the expanding gas shocks the dense ambient material. Larger angular resolution is needed to resolve the relative continuum and H_2O spatial distribution over this complex region. Nevertheless, the inferred gas temperatures, ~100 K, are significantly below the gas temperature (~300 K) required to activate the gas-phase neutral-neutral reactions converting most of the available oxygen into water (abundances larger than ~10^{-4} are then predicted). Taking into account the short dynamical timescale of the outflow, ~1000 yr, water vapor could have been formed by these neutral-neutral reactions if the gas in the plateau was previously (or is locally) heated to ≥500 K, for example, by a C-shock passage (Bergin et al. 1998). However, if the plateau gas temperature has reached a maximum temperature of only ~100 K, other formation mechanisms are required to explain the observed water vapor abundances. In particular, the temperature inferred from *ISO* observations is similar to the water-ice evaporation temperature; therefore, in situ evaporation of water-ice grain mantles formed in an evolutionary stage prior to the onset of the outflow(s) could now dominate the water vapor formation in the plateau. Finally, the observed H_2O could have also been formed in the innermost and warmest regions (e.g., the hot core) and been swept up by the outflow.

To conclude, despite the large number of detected far-IR excited water lines, neither high gas temperature nor high-density conditions are required to populate the higher energy water rotational levels. Radiative pumping due to the strong IR radiation field from the cloud is enough to populate these levels, at least in the average picture given by *ISO* observations. Future observations with *Herschel* will allow one to map many far-IR water resolved lines with improved angular resolution. It will then be possible to study in great detail the role of water in star-forming regions.

We are grateful to the LWS teams for the quality of the provided data. We thank our referee for useful comments and suggestions. We thank the Spanish DGES and PNIE grants AYA2000-1784, ESP2001-4516, and AYA2003-2785. J. R. G. is supported by a *Marie Curie Intra-European Individual Fellowship* within the European Community FP6, contract MEIF-CT-2005-515340.

REFERENCES

Bergin, E. A., Melnick, G. J., & Neufeld, D. A. 1998, ApJ, 499, 777
Cernicharo, J., Goicoechea, J. R., Pardo, J. R., & Asensio-Ramos, A. 2006, ApJ, 642, 940
Cernicharo, J., Gonzalez-Alfonso, E., Alcolea, J., Bachiller, R., & John, D. 1994, ApJ, 432, L59
Cernicharo, J., Pardo, J. R., González-Alfonso, E., Serabyn, E., Phillips, T. G., Benford, D. J., & Mehringer, D. 1999a, ApJ, 520, L131
Cernicharo, J., Thum, C., Hein, H., John, D., Garcia, P., & Mattioco, F. 1990, ApJ, 231, L15
Cernicharo, J., et al. 1999b, The Universe as Seen by *ISO* ed. P. Cox & M. F. Kessler (ESA-SP 427; Noordwijk: ESA), 565
Clegg, P. E., et al. 1996, A&A, 315, L38
Draine, B. T., & Lee, H. M. 1984, ApJ, 285, 89
Draine, B. T., & Roberge, W. G. 1982, ApJ, 259, L91
Genzel, R., et al. 1981, ApJ, 244, 884
Goicoechea, J. R., et al. 2006, ApJ, 641, L49
González-Alfonso, E., & Cernicharo, J. 1993, A&A, 279, 506
Green, S., Maluendes, S., & McLean, A. D. 1993, ApJS, 85, 181
Harwit, M., et al. 1998, ApJ, 497, L105
Jacq, T., Henkel, C., Walmsley, C. M., Jewell, P. R., & Baudry, A. 1988, A&A, 199, L5
Jacq, T., Walmsley, C. M., Henkel, C., Baudry, A., Mauersberger, R., & Jewell, P. R. 1990, A&A, 228, 447
Kessler, M. F., et al. 1996, A&A, 315, L27
Lerate, M. R., et al. 2006, MNRAS, 370, 597
Melnick, G. J., et al. 2000, ApJ, 539, L87
Menten, K. M., et al. 1990, ApJ, 363, L27
Neufeld, D. A., & Kaufman, M. J. 1993, ApJ, 418, 263
Olofsson, A. O. H., et al. 2003, A&A, 402, L47
Pardo, J. R., Cernicharo, J., Herpin, F., Kawamura, J., Kooi, J., & Phillips, T. G. 2001, ApJ, 562, 799
Scoville, N., Kleinmann, S. G., Hall, D. N. B., & Ridgway, S. T. 1983, ApJ, 275, 201
Snell, R. L., et al. 2000, ApJ, 539, L93
van Dishoeck, E. F., et al. 1998, ApJ, 502, L173
Wright, C. M., van Dishoeck, E. F., Black, J. H., Feuchtgruber, H., Cernicharo, J., González-Alfonso, E., & de Graauw, Th. 2000, A&A, 358, 689

Table des figures

Liste des tableaux

Index